CONTENTS

VOLUME 289 — SECTION C

No. 1 — SESSION OF JULY 2th 1979

Physical Chemistry

In the course of a study of solutions of normal aliphatic alcohols in the presence of various alkali halides the following results have been obtained: the specific anion adsorption decreases notably in the presence of amphipatic substances; the I^- ions interact with the monolayer of alcohols, which is associated with a monolayer of water but does not correspond to the extended form of the alcohol molecules; finally the apparent adsorption saturation must be associated with a separation of phases.

The optimal conditions for formation of coatings of maximum quality and thickness were determined. The influence of the surface reactivity, the cement activity and the temperature, on the structure, the thickness, the regularity of the scale and of its interface and its porosity was followed. A liquid phase formed above 950°C was revealed. It precipitates by cooling in a hypereutectic structure constituted by big grains of $NiAl_3$ in the solid solution of Ni in Al.

Electrochemistry

Using metallic electrodes covered with thin, homogeneous, permeable and insulating films, leads to considerable changes in the electrochemical behaviour of some electroactive species in stationary conditions. These phenomena can be interpreted by replacing the classical diffusion layer by a fictitious one, which depends on the film thickness and the diffusion coefficients in the film and in the solution. The quinone-hydroquinone system, which is not strictly reversible on a platinum electrode in aqueous medium, becomes reversible when the electrode is covered with a thin film of poly [(2-hydroxymethyl), 1,4-phenylene ether].

Dielectric Polarization

In a previous paper, we proposed a general formulation for the dielectric polarization study of solute monomer-dimer equilibrium. In the present work, we have applied the above approach to some amides, N-methyl amides and some azaromatic compounds (pyridine, pyrimidine, thiazole). Association constants and dimer moments are computed and the configuration of dimers is discussed. In the azaaromatic compounds the values of μ_d are found to be nearly equal to $\mu_m\sqrt{2}$, which indicates that dimers are most likely formed by two molecules perpendicular to each other and associated by N...Π interaction.

COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLE DES ARTICLES

TOME 289 — N° 1 — SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

Séance du 2 juillet 1979

PARTIE SCIENTIFIQUE

Chimie physique

Électrochimie

Polarisation diélectrique

Cristallochimie

Chimie minérale

COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLE DES ARTICLES

TOME 289 — N° 1 — SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

Séance du 2 juillet 1979

AUTEURS

COMPTES RENDUS
DES SÉANCES
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TOME DEUX-CENT QUATRE-VINGT-NEUVIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

PREMIÈRE PARTIE : JUILLET-SEPTEMBRE 1979

PARIS
GAUTHIER-VILLARS IMPRIMEUR
1979

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'adsorption d'alcools aliphatiques à l'interface mercure-solution en fonction de la longueur de la chaîne et de la nature de l'électrolyte.* Note (*) de **Emmanuel Tronel-Peyroz, Daniel Schuhmann** et **Dominique Bellostas,** présentée par Fernand Gallais.

En étudiant des solutions aqueuses d'alcools aliphatiques normaux en présence de divers halogénures alcalins, les résultats suivants ont été obtenus : l'adsorption spécifique des anions diminue notablement en présence d'amphiphile; les ions I^- interagissent avec la monocouche d'alcool et celle-ci est associée à une monocouche d'eau et ne correspond pas à la conformation étendue; enfin la saturation apparente de l'adsorption est associée à une démixtion en solution.

In the course of a study of solutions of normal aliphatic alcohols in the presence of various alkali halides the following results have been obtained: the specific anion adsorption decreases notably in the presence of amphipatic substances; the I^- ions interact with the monolayer of alcohols, which is associated with a monolayer of water but does not correspond to the extended form of the alcohol molecules; finally the apparent adsorption saturation must be associated with a separation of phases.

INTRODUCTION. — Il est bien connu qu'un métal immergé dans un électrolyte peut se recouvrir d'une couche monomoléculaire de molécules organiques polaires adsorbées. Sur la base de résultats antérieurs ([1], [2]), nous avons choisi d'étudier l'adsorption d'alcools à longueur de chaîne variable (C_4 à C_8) pour comprendre le comportement de diverses interfaces (sédiments, colloïdes, membranes, etc.), l'absence d'interactions spécifiques mercure-alcools faisant de l'électrode à goutte dans ce cas un bon modèle d'interfaces chargées. Certaines divergences entre nos premiers résultats (solution KCl 0,1 M) et ceux de l'école Frumkin-Damaskin (solution NaF 0,1 M) [3] nous ont conduits à entreprendre une étude systématique en présence de différents halogénures alcalins.

Dans cette Note, nous présentons et discutons les premiers résultats obtenus qui confirment le rôle fondamental que jouent les propriétés de la solution sur le comportement des interfaces [4].

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Cette étude est réalisée à 25°C sur des solutions d'halogénures de sodium et de potassium 0,1 M. La capacité différentielle, C, est déterminée par détection synchrone en superposant à une différence de potentiel continue, une variation alternative de faible amplitude (5 mV) et de fréquence comprise entre 300 et 800 Hz. La mesure est effectuée au potentiel donnant la capacité minimale, c'est-à-dire l'adsorption maximale. C'est seulement en ce point que la capacité est exempte de dispersion en fréquence et par suite de contribution cinétique. La valeur de la tension interfaciale, γ, est obtenue par la méthode du temps de goutte (temps de goutte $\sim$ 5 à 10 s). L'électrode de référence est réversible à l'anion de l'électrolyte de base pour Cl^- tandis que pour F^-, Br^- et I^- on prend l'électrode au calomel KCl 0,1 M avec un pont. La contre électrode est une grille de platine (platinée pour augmenter sa surface et rendre son impédance négligeable), de forme cylindrique, entourant l'électrode de travail. Les solutions sont préparées à partir de sels suprapurs et d'eau d'abord permutée puis bidistillée dont une fois sur permanganate. On chasse les traces d'oxygène dans la solution par un barbotage d'azote R, d'une durée de 25 mn. Enfin, pour n'avoir pas à évaluer l'aire de la goutte, on étalonne les capacités en prenant pour référence les valeurs données par Grahame [5] pour une solution de KCl 0,1 M.

RÉSULTATS ET DISCUSSION. — 1. *Variation de* $1/C$ *en fonction du nombre de carbone* n_C *de la chaîne aliphatique de l'alcool.* — On étudie des solutions dont les concentrations sont celles correspondant à la saturation de l'alcool dans l'eau [6] : c_s^w. On constate (*fig.* 1) que

1/C est linéaire avec n_C ; que la pente dépend de la nature de l'anion X^- de l'électrolyte de base et non du cation K^+ ou Na^+ ; et que l'extrapolation à $n_C = 0$ est sensiblement commune pour tous les électrolytes étudiés et voisine de $2/C_0$ où C_0 désigne la capacité spécifique minimale de l'électrolyte de base seul à la même concentration (0,1 M).

(*a*) L'inverse de la capacité peut se mettre sous la forme $1/C = 2/C_0 + p(X^-) n_C$. La limite pour $n_C = 0$ indique que la couche adsorbée comprend au moins une couche d'eau attribuable à l'hydratation des têtes polaires; ces résultats, associés avec ceux de Pleskov et coll. [7] qui ont déterminé l'épaisseur de la couche d'alcool à l'aide de mesures de photo-

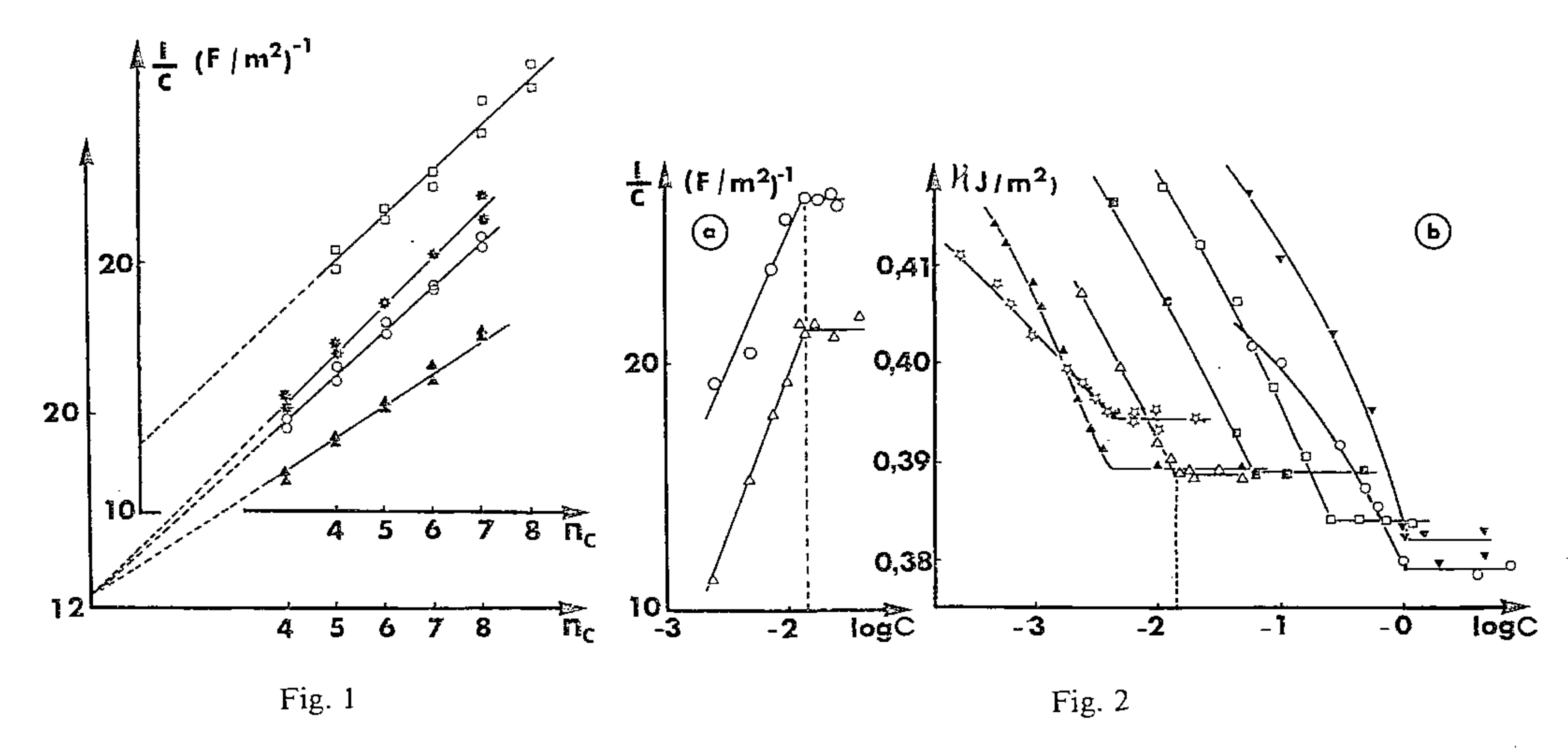


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 1. — Variation de l'inverse de la capacité différentielle de l'interface mercure-solution en fonction du nombre de carbone de la chaîne aliphatique de l'alcool. Influence de la nature de l'anion de l'électrolyte de base : □, F^- ; ★, Cl^- ; ○, Br^- ; ▲, I^-.

Fig. 2. — (*a*) Variation de l'inverse de la capacité différentielle de l'interface mercure-solution par rapport à la concentration de la solution en alcool : $n_C = 7$ (○, KF 0,1 M ; △, KI 0,1 M). (*b*) Variation de la tension interfaciale mercure-solution en fonction de la concentration de la solution en alcool : $n_C=4$ (▼, KCl 0,1 M ; ○, KI 0,1 M); $n_C=5$ (□, KCl 0,1 M); $n_C=6$ (■, KCl 0,1 M); $n_C=7$ (△, KF 0,1 M); $n_C=8$ (▲, KCl 0,1 M ; ☆, KI 0,1 M).

émission, confirment l'image issue de nos précédents travaux, d'une couche d'amphiphiles adsorbés, composée de deux « sous-couches » avec partie hydrophobe côté substrat et partie hydrophile côté solution, et suggèrent que la molécule d'alcool ne s'adsorbe probablement pas dans la conformation étendue puisque l'épaisseur de la couche adsorbée calculée dans ce cas est supérieure à celle déterminée expérimentalement par Pleskov.

(*b*) La figure 1 montre également que la pente, donc la constante diélectrique, varie avec l'anion mais pas avec le cation de l'électrolyte de base. Les ions Na^+ et K^+ sont très hydrophiles et donc très hydratés. On peut supposer qu'ils pénètrent très difficilement entre les molécules organiques adsorbées à la différence des anions hydrophobes et peu solvatés. Ainsi l'adsorption d'une substance amphiphile sur une surface hydrophobe perturberait complètement la distribution des ions à l'interface. Cette remarque est confirmée par l'étude des variations de la capacité en fonction de la concentration de l'électrolyte de base, c_{sel}, pour un alcool donné, qui montre que la capacité C est indépendante de c_{sel} sauf pour les faibles concentrations où la capacité diminue légèrement, ce qui suggère que la théorie de la couche diffuse de Gouy et Chapman ([8], [9]) serait inapplicable en présence de molécules neutres adsorbées.

(*c*) On constate enfin que lorsque la longueur de la chaîne augmente, les valeurs du potentiel pour lesquelles la capacité est minimale deviennent moins négatives. Or, en l'absence d'alcool, la capacité due à l'adsorption spécifique des anions augmente lorsque le potentiel varie dans ce sens [5]. On trouve l'effet inverse. La variation de la capacité avec n_C n'est donc absolument pas explicable en termes d'adsorption spécifique. Lorsque la nature de l'anion varie, la capacité pour un alcool donné augmente très peu de F^- à Br^- et de l'ordre de 15 % de Br^- à I^-. Par contre, en l'absence d'alcool, la capacité varie notablement de F^- à Cl^- et à Br^- et de 100 % de F^- à I^-. L'adsorption spécifique de Cl^- et Br^- semble donc supprimée en présence d'alcool. Quant au comportement observé avec I^-, il peut s'expliquer soit par une adsorption résiduelle de I^- soit par une influence de cet ion sur la structure de la couche d'alcool adsorbé. Dans l'espoir de préciser ce point, nous avons étudié les effets de la concentration en alcool sur la capacité et la tension interfaciale.

2. *Variation de 1/C et de γ en fonction de la concentration en alcool de la solution.* — La figure 2 *a* représente les variations de 1/C en fonction du logarithme de la concentration de la solution en alcool. On remarque que la capacité atteint une valeur constante sensiblement pour log c_s^w correspondant à la concentration de saturation de l'alcool dans l'eau, et ceci quelle que soit la nature de l'électrolyte. On constate enfin que les paliers de capacité et de tension interfaciale se produisent pour la même concentration (*fig.* 2 *b*).

(*a*) Ainsi le palier de l'isotherme Γ_s correspond à la saturation de la solution en alcool ce qui à notre connaissance n'a pas encore été signalé. On est à la limite d'une démixtion superficielle associée à la démixtion en solution. On comprend alors pourquoi la saturation à l'interface correspond parfois à une aire moléculaire plus grande que l'encombrement de la molécule.

(*b*) Le calcul de Γ_s indique que l'aire moléculaire est sensiblement constante à partir de $n_C = 6$. On peut se demander dans quelle mesure les conformations non étendues ne sont pas prépondérantes pour $n_C \geqq 6$ et telles que les surfaces alors délimitées se conservent. Ce dernier point est peut-être à rapprocher du fait que la tension interfaciale pour une solution saturée en alcool est constante pour $n_C \geqq 6$ (KCl 0,1 N) alors qu'elle varie pour $n_C = 4$ et 5.

(*c*) La figure 2 *b* montre enfin que l'aire moléculaire est différente en présence d'iodure alors que la solubilité de l'alcool ne semble pas modifiée, la concentration de sel en solution étant insuffisante (*voir* loi de Setchenov [10]). Mais la concentration d'anion dans la couche pourrait être supérieure à celle dans la solution et il n'est pas exclu que l'influence de I^- sur la couche adsorbée provienne d'un phénomène analogue au « salting out ». La nature de l'halogénure peut influencer la conformation de l'alcool, par suite l'épaisseur et aussi la proportion d'eau et d'anions pénétrant dans la couche donc sa constante diélectrique (*voir* § 1 *b*). Mais cette explication ne permet pas encore de déterminer la localisation de I^- à l'interface (adsorption spécifique ou « dissolution » dans la couche adsorbée). Celle-ci devrait pouvoir se déduire de mesures complémentaires à concentration variable en sel. Les interactions entre amphiphiles et ions minéraux adsorbés nous semblent plus généralement offrir un nouveau champ d'investigation très prometteur.

Conclusion. — Bien que l'étude de l'adsorption des alcools sur électrode de mercure ait été abordée il y a longtemps, la démarche adoptée nous a conduits à des vues nouvelles sur les interactions qui peuvent se produire entre des substances tensioactives adsorbées et les autres constituants issus de la solution. On peut donc espérer qu'une approche originale d'une méthode aussi ancienne que la thermodynamique interfaciale est toujours susceptible de contribuer de façon appréciable à la compréhension de l'adsorption de composés tensio-

actifs à partir d'une phase aqueuse, y compris pour les interfaces inobservables à l'aide des techniques électriques. Les conséquences des résultats de cette étude, entreprise dans le cadre de l'ATP « Océanographie chimique » pour la compréhension des phénomènes interfaciaux marins, ont été discutées dans une autre publication [11].

(*) Remise le 7 mai 1979 et acceptée, après révision, le 11 juin 1979.

[1] BOU KARAM, R. BENNES et J. PIRO, *J. Chim. Phys.*, 72, 1975, p. 9.

[2] R. BENNES, E. BOU KARAM, D. SCHUHMANN et P. VANEL, *Electrical Phenomena at the Biological Membrane Level*, E. ROUX, éd., Elsevier, Amsterdam, 1977, p. 391.

[3] B. B. DAMASKIN, A. A. SURVILA et L. E. RYBALKA, *Elektrokhimiya*, 3, 1967, p. 146.

[4] A. MAZHAR, R. BENNES, P. VANEL et D. SCHUHMANN, *J. Electroanal. Chem.*, 100, 1979 (à paraître).

[5] D. C. GRAHAME, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4422.

[6] K. KINOSHITA, M. ISHIKAWA et K. SHINODA, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 31, 1958, p. 1081.

[7] V. V. ELETSKII et YU. V. PLESKOV, *Elektrokhimiya*, 10, 1974, p. 179.

[8] G. GOUY, *J. Phys.*, 9, 1910, p. 457.

[9] D. C. CHAPMAN, *Phil. Mag.*, 25, 1913, p. 475.

[10] H. S. HARNED et B. B. OWEN, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, Chapman and Hall, New York, 1963.

[11] D. SCHUHMANN, D. BELLOSTAS, R. BENNES, M. PRIVAT, E. TRONEL-PEYROZ et P. VANEL, *Oceanis* (sous presse).

C.N.R.S., Groupe de Recherche de Physicochimie des Interfaces, route de Mende, B.P. n° 5051, 34033 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le système Al-Ni (III) : Détermination des conditions optimales de formation, et étude de la structure et de la morphologie de revêtements de Ni_2Al_3 sur le nickel non-allié*. Note (*) de **André Thevand, Jean-Pierre Crousier** et **Roland Streiff,** avec la collaboration technique de **Simone Poize,** présentée par Paul Bastien.

Les conditions pour lesquelles il se forme le revêtement de meilleure qualité et d'épaisseur maximale ont été déterminées. L'influence de la réactivité de la surface, de l'activité du cément et de la température sur la structure, l'épaisseur et la régularité de la couche, ainsi que sur la régularité de son interface couche/substrat et sur sa porosité, a été étudiée. Il a été mis en évidence la formation d'une phase liquide au-dessus de 950°C, qui précipite au refroidissement en une structure hypereutectique de la solution solide limite de Ni dans Al contenant de gros grains de $NiAl_3$.

The optimal conditions for formation of coatings of maximum quality and thickness were determined. The influence of the surface reactivity, the cement activity and the temperature, on the structure, the thickness, the regularity of the scale and of its interface and its porosity was followed. A liquid phase formed above 950°C was revealed. It precipitates by cooling in a hypereutectic structure constituted by big grains of $NiAl_3$ in the solid solution of Ni in Al.

Dans une précédente Note [1] nous avons montré que la structure des revêtements formés par aluminisation en phase vapeur du nickel dépendait de l'activité en aluminium du cément. Ainsi pour un cément à haute activité en aluminium il se forme une couche unique de Ni_2Al_3 avec parfois une très mince sous-couche dont la détermination de la nature et de la composition est impossible du fait de sa trop faible épaisseur. Pour un cément à basse activité par contre le revêtement est constitué d'une succession de couches correspondant aux phases existant dans le diagramme de phases du système Al-Ni entre Ni_2Al_3 et le métal, c'est-à-dire Ni_2Al_3, NiAl, Ni_3Al et Ni.

En partant d'un cément à haute activité en aluminium de composition 40,9 % d'aluminium, 57,8 % d'alumine et 1,3 % de bifluorure de chrome nous avons déterminé les conditions pour lesquelles il se forme le revêtement de Ni_2Al_3 de meilleure qualité et d'épaisseur maximale.

Pour cela nous avons étudié l'influence de l'activité du cément et de la réactivité de la surface du métal, ainsi que celle de la température de cémentation sur certains paramètres caractéristiques de la croissance des revêtements.

La première partie de cette étude a été faite à 760°C et pour des temps de cémentation de 20 h. Les facteurs dont dépend l'activité du cément et la réactivité de la surface métallique sont :

— le polissage des échantillons de nickel; la composition du cément (et éventuellement la quantité de cément par échantillon).

Les paramètres suivis pour la qualité des revêtements sont :

— la structure de la couche, c'est-à-dire le nombre de sous-couches d'aluminiures présentes dans celle-ci;

— l'épaisseur de la couche;

— la régularité d'épaisseur de la couche représentée par l'écart type;

— la régularité de l'interface couche/substrat et l'adhérence du revêtement;

— le nombre et la grosseur des pores.

Nous avons ainsi successivement étudié les couches formées sur des échantillons polis jusqu'au papier 600, à la pâte diamant de 7 μ sur feutre, puis aux pâtes diamant A, B et C (granulométrie internationale) et polis chimiquement. Puis nous avons fait varier le pourcentage d'activant de 0,43, 0,86, 1,3, 1,72, 2,15 à 4,3 % ainsi que le pourcentage d'aluminium, de 41,24 à 49,28 %. Enfin, nous avons étudié l'influence de la quantité de

cément en faisant des traitements de cémentation à raison de 4 puis de 1 échantillon par creuset, c'est-à-dire pour environ 20 g de cément par creuset, et pour des surfaces à cémenter respectivement de $4 \times 2\ cm^2$ et $1 \times 2\ cm^2$.

INFLUENCE DE L'ACTIVITÉ DU CÉMENT ET DE LA RÉACTIVITÉ DES SURFACES SUR LA MORPHOLOGIE ET L'ÉPAISSEUR DES REVÊTEMENTS. — L'étude métallographique des revêtements et la mesure de leurs épaisseurs nous a montré que l'activité du cément passe par un maximum pour une composition de 1,3 % de bifluorure de chrome et d'environ 41 % d'aluminium. Nous avons constaté de même que la réactivité de la surface est la plus grande après polissage jusqu'à la pâte de diamant B, c'est-à-dire que c'est pour ce type de polissage que l'épaisseur de la couche formée est la plus grande. Nous attribuons le fait que la réactivité de la surface soit moindre pour les échantillons ayant subi le polissage à la pâte diamant C et surtout pour ceux ayant été préparés avec un finissage par polissage chimique, à l'existence d'un film de préoxydation consécutif au traitement de surface. Nous avons également pu remarquer qu'une surface moins réactive entraîne presque toujours l'apparition de la sous-couche de NiAl entre le substrat et Ni_2Al_3, ce qui est très normal puisque la diminution de la réactivité de la surface amène une diminution de la concentration en aluminium et rend ainsi l'interdiffusion entre Ni_2Al_3 et le nickel du substrat possible plus tôt.

Outre l'épaisseur de la couche et sa structure qui sont très sensibles aux conditions expérimentales, l'évolution de l'interface revêtement/substrat qui dépend plus particulièrement du traitement de la surface du nickel est aussi à relever.

Ainsi, pour les surfaces les moins réactives, c'est-à-dire celles polies uniquement au papier abrasif et celles ayant subi un polissage chimique, une grande irrégularité de l'interface est à noter. De plus, il y a apparition de pores à l'interface, voire même décollement du revêtement. Cette irrégularité de l'interface est due, elle aussi, au film de préoxydation qui recouvre le métal de façon aussi irrégulière, c'est-à-dire avec des épaisseurs variables et qui se fissure pour permettre la formation et la croissance de la couche d'aluminiure de façon anarchique et non pas uniforme sur l'ensemble de la surface métallique. De là peuvent provenir également les décollements du revêtement observés sur certains échantillons.

Nous avons observé également que la couche formée est plus épaisse lorsqu'il n'y a qu'un seul échantillon par creuset (c'est-à-dire pour environ 25 g de cément). Ceci est dû au fait qu'il y a un appauvrissement considérable du cément en aluminium dans la zone proche de l'échantillon. Ce phénomène a été mentionné pour la première fois par Brill-Edwards et Epner [2] qui, dans une étude de la morphologie des revêtements, se sont principalement intéressés à chercher l'origine des irrégularités que présentent ceux-ci. Après leurs expériences d'élaboration par « pack-cémentation », ils trouvèrent ainsi que l'apport de l'aluminium par la phase gazeuse jouait un grand rôle dans l'élaboration des revêtements. Depuis-là, Lévine et Caves [3] ont, dans leur étude cinétique de l'aluminisation de l'alliage à base nickel IN-100 montré qu'il fallait tenir compte dans la cinétique globale de cette réaction des fluctuations de la cinétique de diffusion en phase vapeur. A cause de l'appauvrissement en aluminium du cément la vitesse de ce dernier processus peut diminuer au point de devenir inférieure à celle de la diffusion dans le solide et imposer sa vitesse à la réaction globale. Il en résulte une diminution de la vitesse de croissance du revêtement. Enfin plus récemment, Shivakumar et Seigle [4] ont montré concrètement dans une photo la zone d'appauvrissement dans la poudre du cément; il est dans ces conditions aisé à comprendre que s'il y a, par exemple, trois échantillons dans le creuset, et quelles que soient leurs dispositions respectives, les zones créées par chacun d'eux vont interférer très rapidement, ce qui entraînera un

appauvrissement global plus important, d'où une diminution de l'activité en aluminium dans les zones qui entourent chacun d'eux et ainsi une épaisseur plus faible de la couche formée sur ces échantillons.

Nous n'avons, d'autre part, pas pu établir une relation systématique entre les paramètres étudiés ci-avant et la porosité de la couche, ni sa régularité. Il semble que ces deux facteurs soient plutôt dépendants de l'homogénéité et du tassement du cément dans le creuset.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA STRUCTURE DES REVÊTEMENTS. — Nous pouvons distinguer deux types de structures différentes pour les revêtements en fonction de la température de formation.

Pour les températures inférieures à 950°C la couche formée est identique à celle décrite plus haut à 760°C, c'est-à-dire que la phase Ni_2Al_3 est prépondérante et entre celle-ci et le nickel existe la phase NiAl riche en aluminium d'épaisseur de l'ordre de 1 à 2 % de l'épaisseur totale. Nous remarquons que la surface de l'échantillon recouvert est mate et grise à 760°C et devient très brillante lorsque la température dépasse 950°C. Enfin, l'étude cinétique nous montrera [5] que lorsque la température croît, le cément s'épuise plus vite en aluminium entraînant une croissance des phases NiAl et Ni_3Al dans le revêtement par interdiffusion dans le couple Ni_2Al_3/Ni. Pour les températures égales et supérieures à 950°C la couche formée présente une texture hypereutectique très particulière. L'analyse à la microsonde nous a permis de déterminer qu'elle est constituée de gros grains de $NiAl_3$ dans la matrice eutectique à 5,7 % en poids de nickel. La cémentation ayant lieu à une température supérieure à la température de fusion de $NiAl_3$ (854°C), cette couche s'est formée par précipitation à partir d'une phase liquide au cours du refroidissement de l'échantillon à la fin de l'expérience. La formation de cette phase liquide au-dessus de la couche de Ni_2Al_3 est rendue possible par l'élévation de l'activité de l'aluminium à l'interface de réaction due à l'augmentation de la concentration en sous-halogénure, résultant elle-même de l'augmentation de sa constante d'équilibre de formation. La couche ainsi formée à partir de cette phase liquide ne devient mesurable que lorsque l'épaisseur de la phase Ni_2Al_3 est de l'ordre de ou plus grande que 100 µm. Pour les épaisseurs plus faibles seule la grande brillance de la surface montre le passage par une phase liquide transitoire.

On note, de plus, dans le cément, la présence de grains d'aluminium. L'épaisseur de la phase NiAl ne représente dans ce cas que moins de 1 % de l'épaisseur de la phase Ni_2Al_3 et n'est souvent même pas détectable.

INFLUENCE DE L'ACTIVITÉ EN ALUMINIUM DU CÉMENT SUR LA STRUCTURE DES REVÊTEMENTS. — Nous avons examiné la structure des revêtements formés à 760 et 1000°C pour des temps de cémentation de 20 h, en fonction de l'activité en aluminium du cément en fixant celle-ci à des valeurs particulières. Nous avons ainsi remplacé, dans le cément, l'aluminium soit par un mélange de nickel et d'aluminium correspondant aux proportions des phases Ni_2Al_3 (59,2 % en poids de nickel, 40,8 % d'aluminium) et NiAl stoechiométrique (68,5 % de Ni, 31,5 % d'aluminium) soit par un alliage correspondant au composé NiAl riche en aluminium de composition 67,2 % de nickel et 32,8 % d'aluminium.

Nous observons que la nature des revêtements est alors profondément changée puisqu'ils sont formés dans ce cas essentiellement de deux couches de NiAl riche en aluminium et NiAl riche en nickel.

Pour le cément contenant l'alliage correspondant à NiAl stoechiométrique ayant donc l'activité la plus faible, la phase NiAl riche en nickel devient prépondérante et il y a croissance notable de la couche de Ni_3Al.

En conclusion, le fait le plus remarquable de la présente étude est la mise en évidence d'un changement dans la morphologie des revêtements en fonction de la température de cémentation. Aux températures supérieures à 950°C ceux-ci présentent une structure complexe composée d'une couche externe de grains de $NiAl_3$ dans une matrice de l'eutectique, sur une couche épaisse de Ni_2Al_3, alors qu'aux températures inférieures il ne se forme qu'une couche de Ni_2Al_3 dont nous avons déterminé les conditions optimales de formation en fonction de la composition du cément et du traitement de la surface métallique.

(*) Remise le 25 octobre 1978 et acceptée, après révision, le 25 juin 1979.

[1] A. THEVAND, J. P. CROUSIER et R. STREIFF, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 721.
[2] H. BRILL-EDWARDS et M. EPNER, *Electrochem. Techn*, 6, 1968, p. 229.
[3] S. R. LÉVINE et R. M. CAVES, *J. Electrochem. Soc.*, 121, 1974, p. 1051.
[4] R. SHIVAKUMAR et L. L. SEIGLE, *Metal. Trans.*, 7, A, 1976, p. 1073.
[5] A. THEVAND, J. P. CROUSIER et R. STREIFF, *Comptes rendus*, 289, série C, 1979 (à paraître).

Laboratoire de Chimie des Matériaux, Équipe de Chimie métallurgique,
Université de Provence, 13331 *Marseille Cedex* 3.

ÉLECTROCHIMIE. — *Théorie et propriétés des électrodes métalliques recouvertes par des films minces homogènes et perméables : accroissement de rapidité du système quinone-hydroquinone sur une électrode de platine recouverte par un film de poly [oxyde d'(hydroxyméthyl-2, phénylène-1.4)]*. Note (*) de **Minh-Chau Pham, Michel Delamar, Pierre-Camille Lacaze** et **Jacques-Émile Dubois,** présentée par Gaston Charlot.

Le comportement d'électrodes métalliques recouvertes par des films minces polymériques homogènes, perméables et isolants, est décrit en régime stationnaire. Le système quinone-hydroquinone, qui n'est pas strictement rapide sur platine en milieu aqueux, le devient lorsque l'électrode est recouverte d'un film mince de poly [oxyde d'(hydroxyméthyl-2) phénylène-1.4].

Using metallic electrodes covered with thin, homogeneous, permeable and insulating films, leads to considerable changes in the electrochemical behaviour of some electroactive species in stationary conditions. These phenomena can be interpreted by replacing the classical diffusion layer by a fictitious one, which depends on the film thickness and the diffusion coefficients in the film and in the solution. The quinone-hydroquinone system, which is not strictly reversible on a platinum electrode in aqueous medium, becomes reversible when the electrode is covered with a thin film of poly [(2-hydroxymethyl), 1,4-phenylene ether].

Les propriétés d'électrodes « modifiées chimiquement » sont d'un intérêt considérable. Des procédés divers de préparation de films à la surface d'électrodes métalliques ont été décrits ([1]-[6]). Nous avons, pour notre part, mis au point une méthode d'élaboration d'électrodes « modifiées électrochimiquement ». Cette dernière consiste à déposer à la surface d'électrodes métalliques variées des films de polymères en initiant la polymérisation par oxydation ou réduction électrochimique du monomère ([7]-[10]). Les films ainsi obtenus sont adhérents, homogènes et possèdent d'excellentes propriétés mécaniques.

Nous rapportons ici l'étude du comportement électrochimique du système quinone-hydroquinone en milieu aqueux sur une électrode tournante de platine recouverte d'un film polymérique préparé par la méthode précédente à partir de l'(hydroxyméthyl)-3 phénol. La structure du polymère est analogue à celle du poly (oxyde de diméthyl-2.6 phénylène-1.4) [8]. Les résultats obtenus sont interprétés théoriquement.

Partie expérimentale. — Les films de poly [oxyde d'(hydroxyméthyl-2)-phénylène-1.4] sont préparés par oxydation électrochimique de l'hydroxyméthyl-3 phénol sur platine en milieu CH_3OH-NaOH 0,3 M [10].

L'épaisseur des films est mesurée par interférométrie; pour cela, on est amené à utiliser des électrodes de platine en couche mince de grande surface (environ 1 cm^2) sur lesquelles le film de polymère est déposé dans des conditions similaires à celles des microélectrodes.

L'électrode de travail est l'électrode tournante « Tacussel type Controvit » commandée par une installation potentiostatique « PAR 176 et 175 ».

Résultats et interprétation. — Le système quinone-hydroquinone (solution équimoléculaire 10^{-2} M) a été étudié en milieu $HClO_4$ 1 M sur une électrode de platine poli. Dans ces conditions, ce système n'est pas strictement rapide (électrochimiquement réversible) [11]. L'écart des potentiels de demi-vague anodique et cathodique est en effet de l'ordre de 300 mV pour une vitesse de rotation de l'électrode de 600 tr/mn.

Lorsque l'électrode est recouverte d'un film du polymère cité (épaisseurs étudiées : 500 et 1 500 Å), le système devient parfaitement réversible (*fig.* 1). Les vagues obtenues sur de telles électrodes ont une morphologie normale, *mais elles présentent la particularité d'avoir un courant limite indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode* (*fig.* 2).

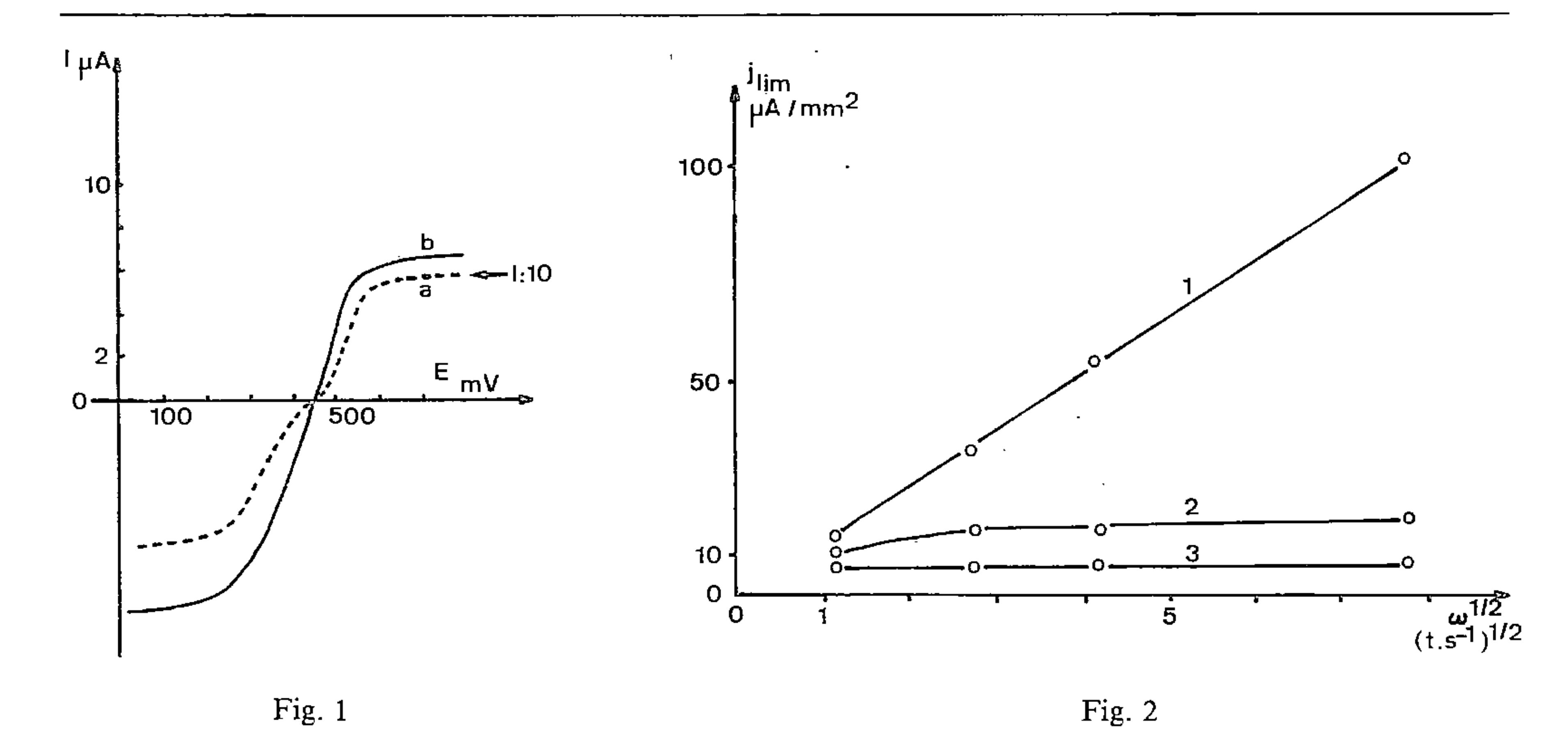


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Courbes voltamétriques de la quinhydrone 10^{-2} M. (*a*) électrode de platine; (*b*) électrode de platine recouverte d'un film de poly [oxyde d'(hydroxyméthyl-2) phénylène-1.4] d'épaisseur 1 500 Å (vitesse de rotation de l'électrode : 600 tr/mn; milieu : $H_2O+HClO_4$ 1 M; électrode de référence au calomel saturé).

Fig. 2. — Relation entre la densité de courant limite et la vitesse de rotation de l'électrode pour la quinhydrone 10^{-2} M en milieu $H_2O+HClO_4$ 1 M : courbe 1, platine nu; courbe 2, film de poly [oxyde d'(hydroxyméthyl-2) phénylène-1.4] épaisseur 500 Å; courbe 3, même film; épaisseur 1 500 Å.

Ces résultats peuvent s'interpréter simplement en supposant que, lorsque l'épaisseur du film est assez faible, la variation de la concentration de l'espèce électroactive dans le film est linéaire. Il en résulte que la diffusion est stationnaire à l'intérieur du film.

Pour une électrode tournante, la couche *de diffusion globale* se compose alors d'une première région d'épaisseur δ dans la solution et d'une seconde région dont l'épaisseur *e* est celle du film (*fig*. 3).

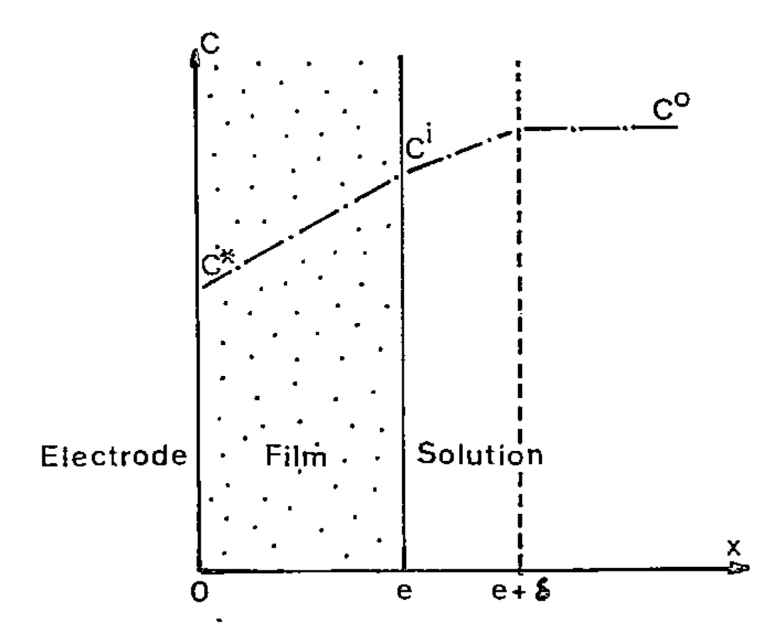


Fig. 3. — Structure de la couche de diffusion en présence d'un film mince : profil de concentration de l'espèce électroactive.

En désignant par C^0, C^i, C^* les concentrations de l'espèce électroactive respectivement dans la solution, à l'interface film-solution et à la surface de l'électrode et par $(dc/dx)_s$ et $(dc/dx)_f$ les gradients de concentration dans la solution et dans le film, il vient

$$c^* = c^0 - \delta \left(\frac{dc}{dx}\right)_s - e \left(\frac{dc}{dx}\right)_f.$$

La conservation de l'espèce électroactive à l'interface solution-film impose

$$D_f\left(\frac{dc}{dx}\right)_f = D_s\left(\frac{dc}{dx}\right)_s,$$

où D_s et D_f sont les coefficients de diffusion dans la solution et dans le film. On a donc

$$C^* = C^0 - \left(\frac{dc}{dx}\right)_f\left[e + \frac{D_f}{D_s}\delta\right].$$

Il apparaît donc que la couche de diffusion δ qui existerait seule en l'absence de film, est remplacée par une *couche de diffusion fictive* d'épaisseur δ′, avec

$$\delta' = e + \frac{D_f}{D_s}\delta.$$

Dans le cas général, δ′ variera avec la vitesse de rotation angulaire ω selon une loi du type $e + b\omega^{-1/2}$, où b est une constante. Cependant, si la cinétique de diffusion dans le film est beaucoup plus lente que dans la solution on a

$$\frac{D_f}{e} \ll \frac{D_s}{\delta}$$

et, par conséquent

$$\delta' \simeq e.$$

L'épaisseur de la couche de diffusion est donc dans ce cas constante et indépendante de la vitesse de rotation de l'électrode : les courants limites observés sont par suite indépendants de cette vitesse de rotation.

Par ailleurs, si le film ralentit moins la vitesse de transfert de charge que la vitesse de diffusion, on observera une augmentation de la rapidité globale du système, puisque cette dernière dépend des valeurs relatives des cinétiques de diffusion et de transfert de charge. Dans le cas d'un film qui ne ralentirait pas la vitesse de diffusion, il faudrait, pour que la rapidité du système soit accrue, qu'il provoque l'augmentation de la vitesse de transfert de charge. Cette condition est beaucoup plus restrictive que la précédente. On pourra donc s'attendre à observer des augmentations de rapidité essentiellement dans le cas où la cinétique de diffusion dans le film est beaucoup plus lente qu'en solution. C'est ce cas précis qui est observé ici avec le système quinone-hydroquinone.

En conclusion, la présence d'un film inerte, isolant et perméable à la surface d'une électrode permet, dans certains cas, de rendre rapides des systèmes lents sur l'électrode métallique nue. Ceci permet d'envisager la réalisation de déterminations potentiométriques impossibles sur une électrode métallique, ainsi que la conception de nouvelles électrodes de référence ou l'amélioration de leur fonctionnement.

(*) Remise le 25 juin 1979.

[1] M. S. Wrighton, M. C. Palazzotto, A. B. Bocarsly, J. M. Bolts, A. B. Fischer et L. Nadjo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 1978, p. 7264.

[2] W. R. Heineman et P. T. Kissinger, *Anal. Chem.*, 50, 1978, p. 166 R.

[3] K. Doblhofter, D. Nolte et J. Ulstrup, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 82, 1978, p. 403.

[4] D. F. Smith, K. Willman, K. Kuo et R. W. Murray, *J. Electroanal. Chem.*, 95, 1979, p. 217.

[5] A. Merz et A. J. Bard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 1978, p. 3222.

[6] L. L. MILLER et M. R. VAN DE MARK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 1976, p. 640.
[7] F. BRUNO, M. C. PHAM et J. E. DUBOIS, *J. Chim. Phys.*, 72, 1975, p. 490.
[8] F. BRUNO, M. C. PHAM et J. E. DUBOIS, *Electrochim. Acta*, 22, 1977, p. 451.
[9] M. C. PHAM, P. C. LACAZE et J. E. DUBOIS, *J. Electroanal. Chem.*, 86, 1978, p. 147.
[10] Ibid., *J. Electroanal. Chem.*, 99, 1979, p. 331.
[11] G. J. JANZ et D. J. C. IVES, in *Reference Electrodes, Theory and Practice*, Academic Press, New York, 1961, p. 288.

Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes
de l'Université Paris VII, associé au C.N.R.S.,
1, rue Guy-de-la-Brosse, 75005 Paris.

POLARISATION DIÉLECTRIQUE. — *Étude de la dimérisation en solution et de la structure des dimères des amides et leurs dérivés N-méthylés, de la pyridine, de la pyrimidine et du thiazole.* Note (*) de **Marie-Thérèse Mussetta** et **Nguyen Quang Trinh,** présentée par Paul Laffitte.

Dans une Note précédente, nous avons proposé une formule générale avec ses modalités de calcul pour l'étude diélectrique de la dimérisation en solution. Le présent travail comporte les applications de cette méthode à des amides et leurs dérivés N-méthylés et à des composés aza-aromatiques. Des hypothèses sont formulées sur le mode de liaison et la configuration des dimères.

In a previous paper, we proposed a general formulation for the dielectric polarization study of solute monomer-dimer equilibrium. In the present work, we have applied the above approach to some amides, N-methyl amides and some azaromatic compounds (pyridine, pyrimidine, thiazole). Association constants and dimer moments are computed and the configuration of dimers is discussed. In the azaaromatic compounds the values of μ_d *are found to be nearly equal to* $\mu_m\sqrt{2}$*, which indicates that dimers are most likely formed by two molecules perpendicular to each other and associated by N...Π interaction.*

Dans une Note précédente [1], nous avons proposé une formule générale et ses modalités d'application pour l'étude par la polarisation diélectrique de l'équilibre de dimérisation en solution. Cette formule implique la résolution du système des deux équations :

$$\text{(I)} \qquad K=\frac{1-\gamma}{2\gamma^2 c},$$

$$\text{(II)} \qquad \frac{\mathscr{P}_{0/c}-\gamma\alpha_m}{1-\gamma}=\frac{\alpha_d}{2},$$

K, constante d'équilibre de la réaction de dimérisation $2\,A_m \rightleftarrows A_d$; γ, fraction de monomère dans une solution de concentration c (en moles par litre); α_m et α_d désignant la polarisabilité du monomère et du dimère

$$\mathscr{P}_0=c\left(\gamma\alpha_m+\frac{1-\gamma}{2}\alpha_d\right).$$

Dans un premier temps, pour une molécule donnée, la valeur de α_m est tirée de la valeur de μ_g, moment obtenu à l'état gazeux et dans un second temps, par des ajustements successifs — les calculs étant effectués par programmes — on essaie de trouver la valeur précise de α_m qui, remplacée dans l'équation (II), donnerait sur toute la gamme des solutions étudiées les valeurs les plus constantes de K et de α_d. Cette valeur précise de α_m permettra aussi de déduire le moment μ_m du monomère en solution.

Nous avons, dans le présent travail, cherché à interpréter les valeurs de K et de μ_d obtenues en application de notre formule, dans le cas des amides et de leurs dérivés N-méthylés, de la pyridine, de la pyrimidine et du thiazole et à étudier en particulier la structure des dimères et l'influence du solvant sur la dimérisation pour les trois composés aza-aromatiques.

AMIDES ET DÉRIVÉS N-MÉTHYLÉS. — Dissous dans le dioxanne ($c<0{,}36$), le formamide et l'acétamide présentent une faible dimérisation (K = 0 et 0,7 respectivement) et indiquent que l'hétéro-association soluté-solvant l'emporte sur l'auto-association.

Composé	Solvant	c_{max} (mole.l^{-1})	Température (°C)	K (l.$mole^{-1}$)	μ_m	μ_d
Formamide.	Dioxanne	0,333 2	25	(0)	3,85	4,04
Acétamide.	Benzène	0,220 7	30	10	3,68	(4,42)
Acétamide.	Benzène	0,022 2	30	3	3,71	0,2
Acétamide.	Dioxanne	0,362 8	25	0,7	3,87	(4,02)
N-méthylformamide.	Dioxanne	0,335 3	25	2	3,84	(5,46)
N, N-diméthylformamide.	Dioxanne	0,251 3	25	0,03	3,95	(5,58)
N-méthylacétamide..	Benzène	0,132 5	25	4,2	3,85	7,39
Pyridine.	Benzène	0,066 6	25	4	2,22	2,98
Pyrimidine..	Benzène	0,001 2	25	2,3	2,22	3,16
Thiazole (*).	Benzène	0,326 7	20	2,4	1,62	2,18
Thiazole.	Cyclohexane	0,356 9	20	6,5	1,60	2,17
Thiazole.	CCl_4	0,398 3	20	2,6	1,74	2,31

(*) Valeurs de K et μ_d recalculées par affinements à partir d'une valeur plus précise de α_m.

Examiné dans la même gamme de concentrations ($0 < c < 0,30$ environ), l'acétamide dans le benzène révèle un net changement dans le mode d'association : ainsi, du côté des solutions très diluées ($c < 0,022$), notre traitement conduit à $K = 3$ l.$mole^{-1}$, valeur très proche de celle déterminée par Hobbs et Bates [2] avec des concentrations comparables ($K = 3,58$ après conversion en l.$mole^{-1}$). Le moment $\mu_d = 0,2$ D que nous avons obtenu indique une structure quasi symétrique du dimère. Par contre, pour les solutions plus concentrées ($0,063\,5 < c < 0,22$), les valeurs obtenues sur la base d'une simple dimérisation ($K = 10$ et $\mu_d = 4,42$ D) ne peuvent être interprétées en toute rigueur mais indiqueraient probablement la présence à côté des dimères de multimères d'ordre plus élevé.

L'analyse de nos données expérimentales par la méthode de la régression linéaire montre que pour l'acétamide en solutions benzéniques, la variation de p_0 en fonction de c, p_0 étant la polarisation du soluté par centimètre cube de solution, est représentée par deux droites bien distinctes, l'une de pente égale à 0,269 8 (vers les grandes dilutions) et l'autre de pente égale à 0,228 9, et qui se coupent en un point correspondant à $c \simeq 0,045$. C'est la concentration au-delà de laquelle l'association de l'acétamide dans le benzène ne se limiterait plus à la formation de complexes dimères.

Notons que Davies et Hallam [3], en analysant les résultats obtenus sur des solutions d'acétamide dans le chloroforme (c de l'ordre de 0,3) par les méthodes des points d'ébullition et de partition, sont arrivés à la conclusion qu'à ces dilutions le trimère est la forme préférée de la molécule associée bien qu'un équilibre monomère ⇄ dimère ne soit pas absent. Ils ont trouvé ainsi que les deux constantes d'association sont dans un rapport $K_{1,3}/K_{1,2}$ voisin de 3.

Nous avons déterminé pour le N-méthylacétamide en solution benzénique ($c_{max} = 0,132\,5$) une constante K égale à 4,2 et le moment $\mu_d = 7,89$ D, assez voisin de $2\,\mu_m$, indiquerait que le dimère a une configuration ouverte dans laquelle les deux molécules (dont la liaison N—H est en *s-trans* par rapport à la liaison C=O) ont les groupes C=O dirigés presque parallèlement l'un à l'autre. Ces chiffres sont à rapprocher de $K = 69\,f_m^{-1}$ (f_m = fraction molaire) correspondant à 6 l.$mole^{-1}$, obtenu par Davies et Thomas [4] à partir d'une étude basée sur l'osmomètre thermoélectrique, ou encore, de $\mu_d = 1,6\,\mu_m$ trouvé par Meighan et Cole [5] qui ont utilisé la valeur de K de Davies et Thomas dans leur traitement des constantes diélectriques expérimentales par la méthode des moindres carrés.

AUTO-ASSOCIATION DE LA PYRIDINE, DE LA PYRIMIDINE ET DU THIAZOLE. — Il est connu que l'association se produit chaque fois qu'il y a insertion à la place d'un carbone dans un cycle aromatique, d'un hétéroatome d'azote intervenant par son doublet électronique.

Le thiazole a fait assez récemment l'objet d'études variées : analyse cryométrique ([6], [7]), détermination des viscosités [8], calorimétrie des solutions diluées et concentrées ([9], [10]), moments électriques [11], mais ces travaux n'ont pas toujours conduit à des résultats concordants.

Dans la méthode diélectrique proposée par d'Amato (qui doit faire appel à une valeur de K déterminée par un autre procédé), l'auteur utilise l'expression de Barriol-Weissbecker [12] qui permet d'étudier une solution d'un corps polaire à une concentration quelconque. En l'appliquant à un soluté constitué de monomères et de dimères et en adoptant la valeur de K donnée par la calorimétrie, il a évalué les moments apparents et montré que l'angle que font les moments des deux molécules associées est très voisin de 90°.

Les résultats obtenus par notre méthode indiquent que les trois composés aza-aromatiques étudiés sont très faiblement associés et présentent des constantes d'association très voisines.

L'influence du solvant sur le moment du monomère est nette dans le cas du thiazole. De plus, si l'on examine la valeur K du thiazole respectivement dans le benzène, le tétrachlorure de carbone et le cyclohexane (K=2,4, 2,6, 6,5), il apparaît que les deux premiers solvants jouent vis-à-vis des complexes formés un rôle « désassociant » plus important que le dernier qui est « inerte ».

Pour les trois composés considérés, et quel que soit le solvant utilisé, nous avons trouvé que μ_d est très sensiblement égal à $\mu_m \sqrt{2}$. Plusieurs hypothèses pourraient être envisagées concernant la structure des dimères. Ainsi, en prenant le cas du thiazole :

(*a*) des liaisons hydrogène peuvent intervenir entre l'azote d'une molécule de thiazole et l'hydrogène le plus acide (en position 2) d'une autre molécule de thiazole et constituer des complexes fermés.

Ce type de complexe est peu probable. Son moment serait nul ou presque nul comme le montrent les schémas ci-dessus où la direction du moment du thiazole est représentée, faisant un angle de 53° avec l'axe C_5-C_2, angle qui a été déterminé [13] à partir du moment mesuré par la méthode de Stark;

(*b*) les cycles thiazoliques sont empilés les uns au-dessus des autres, de telle sorte que la région négative située autour de l'atome d'azote d'un cycle soit placée au-dessus de la région positive située autour de l'atome de soufre d'un cycle immédiatement en dessous.

Les interactions $\Pi \ldots \Pi$ impliquées dans un tel empilement sont énergétiquement faibles et de tels modèles d'association ne seraient pas très stables;

(*c*) les dimères sont formés de deux molécules associées à angle droit, une molécule de thiazole se trouvant dans un plan orthogonal au plan d'une deuxième molécule, de telle façon que l'axe de la paire libre de l'atome d'azote de la première (axe qu'on peut approximativement confondre avec la direction du moment monomère) soit perpendiculaire au plan de la deuxième et que le doublet soit logé autour des carbones C_2 ou C_4 qui sont les positions du cycle thiazolique les plus désaturées en électrons.

Ce mode d'association est dû vraisemblablement à une interaction N...Π du doublet électronique de l'azote de la première molécule avec le système électronique Π de la seconde.

L'hypothèse (*c*) qui s'accorde avec la relation $\mu_d=\mu_m.\sqrt{2}$ que nous avons mise en évidence, est étayée notamment par l'étude comparative des enthalpies de mélanges de quelques hétérocycles à caractère aromatique ([9], [10]) et par des calculs appliquant la méthode L.C.A.O. améliorée [11] qui ont montré que parmi les dimères possibles de ces hétérocycles, ceux à angle droit sont les plus stables énergétiquement.

Il est possible que le phénomène d'association des bases aza-aromatiques soit en réalité plus complexe, mais si plusieurs modes d'association peuvent intervenir en même temps, celui qui correspond aux dimères à angle droit doit être prépondérant.

(*) Remise le 18 décembre 1978 et acceptée, après révision, le 25 juin 1979.

[1] M. T. Mussetta et Nguyen Quang Trinh, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 473.
[2] M. E. Hobbs et W. W. Bates, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 746.
[3] M. Davies et H. E. Hallam, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 1951, p. 1170.
[4] M. Davies et D. K. Thomas, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 767.
[5] R. M. Meighan et R. H. Cole, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 503.
[6] R. Meyer et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1711.
[7] R. Meyer, M. Meyer et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1979, p. 21.
[8] M. Meyer, R. Meyer et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2692.
[9] D. Bares, *Thèse Sciences*, Marseille, 1970.
[10] D. Bares et J. Metzger, *J. Chem. Phys.*, 70, 1973, p. 1540.
[11] F. d'Amato, *Thèse*, Université de Provence, 1971.
[12] J. Barriol et A. Weissbecker, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2831.
[13] B. Bak, D. Christensen, L. Hansen-Nygaard et J. Rastrup-Andersen, *J. Mol. Spect.*, 9, 1962, p. 222.

Laboratoire de Chimie structurale,
U.E.R. Sciences exactes et naturelles,
Université de Reims, 51062 *Reims Cedex.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Sur un nouveau sulfure mixte de scandium et d'uranium de formule* ScU_8S_{17}. Note (*) de **Tien Vovan** et **Noël Rodier,** transmise par Erwin-Félix Bertaut.

ScU_8S_{17} cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial B 2/*m*. Sa maille, de dimensions a = 13,39 (1) Å, b = 10,58 (1) Å, c = 8,463 (3) et γ = 101,60 (7)°, contient deux unités formulaires. Il est isotype de CrU_8S_{17}. Les paramètres atomiques ont été affinés à partir des mesures effectuées sur un cristal unique, R = 0,053. L'atome de scandium a un environnement octaédrique. Les trois sites occupés par l'uranium présentent la coordinence huit. Les polyèdres de coordination sont, pour l'un, un prisme à bases triangulaires dicapé, et pour les deux autres, des dodécaèdres déformés.

ScU_8S_{17} is monoclinic, space group B 2/m. a = 13.39 (1) Å, b = 10.58 (1) Å, c = 8.463 (3) Å and γ = 101.60 (7)°, Z = 2. It has the same crystal structure as CrU_8S_{17}. The atomic parameters were refined by least square calculations from single crystal data R = 0.053. The scandium atom has an octahedral surrounding. The three sites occupied by uranium are octocoordinated. The coordination polyhedra are: a dicapped irregular trigonal prism for one of the three independent atoms, and distorted dodecahedra for the two others.

INTRODUCTION. — Deux sulfures mixtes d'uranium et de scandium, ScU_3S_6 [1] et $ScUS_3$ [3], ont été décrits récemment. Tous les deux cristallisent dans le système orthorhombique. Les dimensions de leurs mailles sont a = 16,355 (8) Å; b = 13,472 (7) Å et c = 3,823 (2) Å pour le premier et a = 3,765 (2) Å; b = 12,134 (6) Å et c = 9,176 (5) Å, pour le deuxième. Ils admettent respectivement pour groupes spatiaux les groupes P *n n m* et C *m c m*.
Le composé, objet de la présente Note, a d'abord été rencontré dans une préparation réalisée dans le but de montrer l'existence d'un sulfure mixte d'uranium et de scandium isotype des sulfures $L_4U_5S_{16}$ [3] (L = lanthanides, Y). A cet effet, le mélange 5 UO_2, 2 Sc_2O_3 a été chauffé dans un courant de sulfure d'hydrogène pendant 4 h vers 1 350°C. L'étude, à la chambre de Weissenberg, d'un monocristal en forme d'aiguille prélevé dans le produit ainsi obtenu et grossièrement écrasé, a révélé la symétrie du réseau et les dimensions approximatives de la maille. Celles-ci permettent d'envisager une isotypie avec les sulfures et les séléniures mixtes MU_8X_{17}, (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni et X = S ou Se), préparés par [4] ainsi que par [5] et [6], dont la structure a été décrite à propos de CrU_8S_{17} [7]. L'étude structurale a été entreprise dans le but de vérifier cette hypothèse et de connaître la formule de la combinaison.

TABLEAU I

Données cristallographiques et physiques

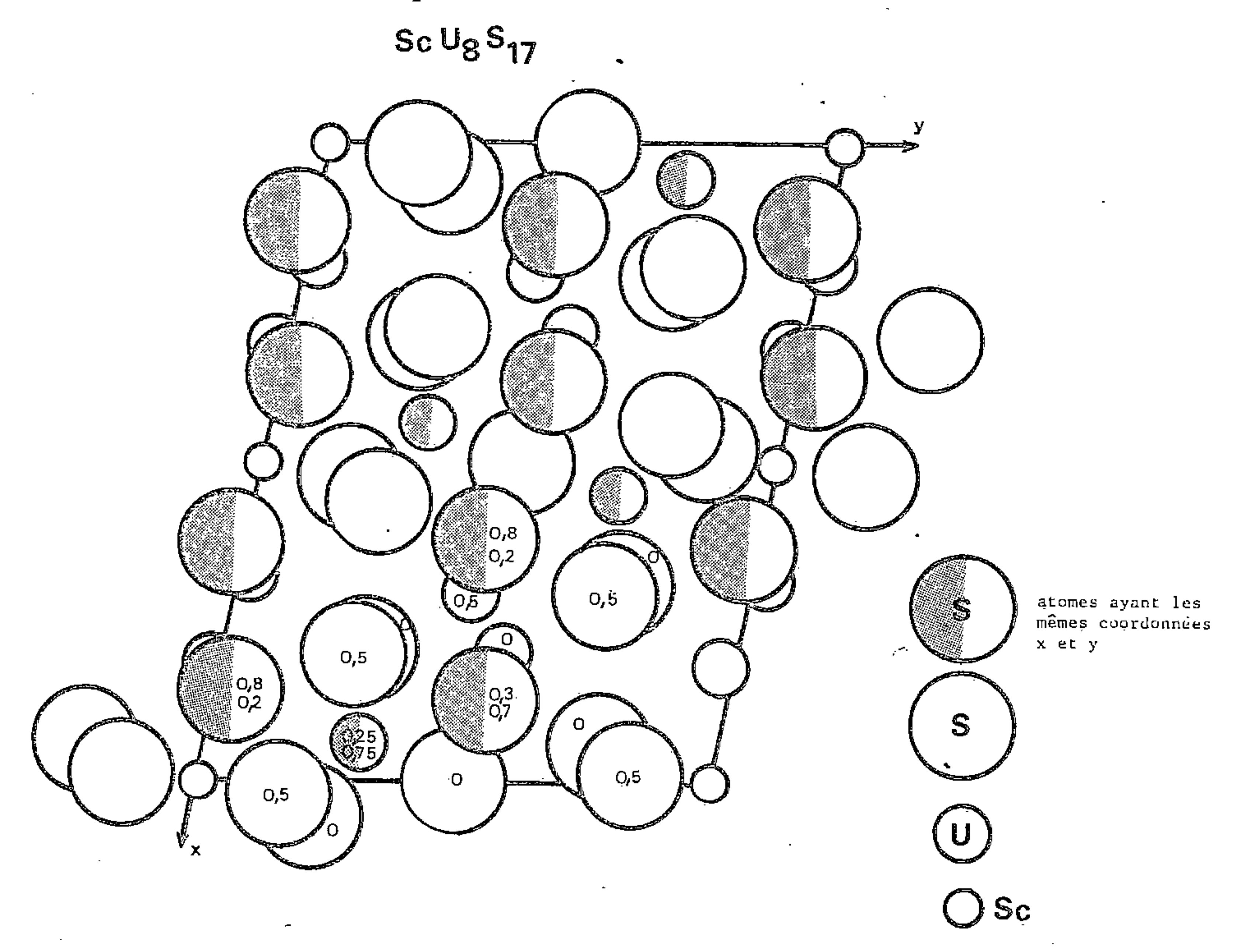
Système monoclinique.
Groupe spatial B 2/*m*.
a = 13,39 (1) Å; b = 10,58 (1) Å; c = 8,463 (3) Å et γ = 101,60 (7)°.
Nombre d'unités formulaires par maille : 2.
Masse volumique calculée : ρ = 7,105 $g.cm^{-3}$.
Coefficient linéaire d'absorption pour le rayonnement MoK_α : 542 cm^{-1}.

Parallèlement, la préparation de ce composé à l'état pur a été réalisée en chauffant vers 1 300°C, dans un courant d'hydrogène sulfuré, le mélange 16 UO_2 + Sc_2O_3, placé dans une nacelle de carbone vitreux.

MESURE DE L'INTENSITÉ DES RÉFLEXIONS. AFFINEMENT DE LA STRUCTURE. — Les intensités de 1 797 réflexions indépendantes, obtenues avec le rayonnement MoK_{α}, ont été mesurées avec un diffractomètre automatique « Enraf-Nonius CAD 4 ». Le domaine concerné par les mesures est défini par les relations

$$0 < \theta < 30°, \quad -18 < h < 18, \quad 0 < k < 14 \quad \text{et} \quad 0 < l < 11.$$

Parmi les réflexions mesurées, 1 409 satisfont au critère $I > 2\sigma(I)$; elles ont été conservées pour l'affinement de la structure et leurs intensités corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Les dimensions de la maille indiquées dans la tableau I ont été déterminées lors des mesures d'intensité à partir de 15 réflexions.



En raison de l'hypothèse d'isotypie envisagée précédemment, les positions atomiques de CrU_8S_{17} ont été attribuées aux atomes du composé étudié, le scandium prenant la place du chrome. Les affinements réalisés à partir de ces données, avec le programme des moindres carrés de Busing [8], affinement supposant isotrope l'agitation thermique de tous les atomes, ont donné pour le facteur $R = \sum | F_0 - | F_c || / \sum F_0$ une valeur voisine de 0,18. Ce résultat a pu être amélioré en effectuant des corrections sur les facteurs de structure de façon à atténuer les effets de l'absorption. Ces corrections ont été calculées par la méthode analytique de Tompa et de Meulenaer [9] en assimilant le cristal à un prisme droit, ayant pour section un octogone irrégulier, et en prenant pour coefficient linéaire d'absorption du produit étudié (tableau I) la valeur obtenue à partir des valeurs des coefficients massiques d'absorption rapportées dans *International Tables for X-Ray Crystallography* [11]. Avec les facteurs de structure ainsi modifiés et en tenant compte de l'agitation thermique anisotrope de l'ensemble des atomes, la valeur finale obtenue pour le facteur R est égale à 0,053. L'hypothèse envisagée est donc vérifiée et la formule de la combinaison étudiée est ScU_8S_{17}. Les coordonnées atomiques relatives et les coefficients d'agitation thermique sont indiqués dans le tableau II.

TABLEAU II

Coordonnées atomiques relatives et facteurs d'agitation thermique

Atomes	x	y	z	$10^4 \times \beta_{11}$	$10^4 \times \beta_{22}$	$10^4 \times \beta_{33}$	$10^4 \times \beta_{12}$	$10^4 \times \beta_{13}$	$10^4 \times \beta_{23}$
U (1).......	.94135 (6)	.29939 (9)	.7547 (1)	6,8 (4)	16,6 (7)	9 (1)	− 1,9 (4)	− 0,1 (6)	1,1 (7)
U (2).......	.7938 (1)	.5412 (1)	.0	8,4 (6)	19 (1)	15 (2)	− 0,5 (6)	−	−
U (3).......	.31848 (9)	.9789 (1)	.0	6,7 (6)	14 (1)	3 (1)	− 1,4 (6)	−	−
Sc.........	.0	.0	.0	9 (4)	23 (7)	17 (10)	− 3 (4)	−	−
S (1).......	.8729 (4)	.5322 (6)	.6964 (7)	8 (3)	26 (5)	18 (6)	− 6 (3)	− 1 (4)	− 4 (5)
S (2).......	.8640 (4)	.0346 (6)	.8066 (7)	10 (3)	27 (5)	8 (6)	− 2 (3)	− 2 (3)	5 (5)
S (3).......	.7902 (6)	.2791 (8)	.0	6 (4)	18 (6)	40 (10)	− 4 (4)	−	−
S (4).......	.9397 (7)	.7658 (8)	.0	14 (4)	20 (7)	23 (9)	− 10 (4)	−	−
S (5).......	.6961 (6)	.7534 (8)	.0	8 (4)	19 (6)	12 (9)	5 (4)	−	−
S (6).......	.4791 (6)	.8319 (8)	.0	14 (4)	25 (7)	17 (9)	− 2 (4)	−	−
S (7).......	.0	.5	.0	7 (5)	30 (10)	23 (13)	− 1 (6)	−	−

TABLEAU III

Principales distances interatomiques (Å)

U (1)-S (1)	: 2,837 (7)	U (2)-S (1)	: 2,788 (6)
U (1)-S′ (1)^{I}	: 2,798 (6)	U (2)-S (1)^{I}	: 2,788 (6)
U (1)-S (2)	: 2,819 (6)	U (2)-S′ (1)^{II}	: 2,765 (6)
U (1)-S (3)	: 2,876 (6)	U (2)-S′ (1)^{III}	: 2,765 (6)
U (1)-S′ (4)^{I}	: 2,786 (7)	U (2)-S (3)	: 2,763 (9)
U (1)-S′ (5)^{III}	: 2,817 (5)	U (2)-S (4)	: 2,757 (8)
U (1)-S′ (6)^{III}	: 2,881 (6)	U (2)-S (5)	: 2,815 (9)
U (1)-S (7)	: 2,960 (2)	U (2)-S (7)	: 2,879 (3)
Moyenne	: 2,847	Moyenne	: 2,790
U (3)-S′ (2)	: 2,919 (6)	Sc-S (2)	: 2,529 (6)
U (3)-S′ (2)^{I}	: 2,919 (6)	Sc-S (2)^{I}	: 2,529 (6)
U (3)-S (2)^{II}	: 2,703 (6)	Sc-S′ (2)	: 2,529 (6)
U (3)-S (2)^{III}	: 2,703 (6)	Sc-S′ (2)^{I}	: 2,529 (6)
U (3)-S′ (3)^{I}	: 2,823 (8)	Sc-S (4)	: 2,446 (9)
U (3)-S′ (5)^{I}	: 2,746 (9)	Sc-S′ (4)^{I}	: 2,446 (9)
U (3)-S (6)	: 2,89 (1)	Moyenne	: 2,501
U (3)-S′ (6)^{I}	: 3,029 (8)		
Moyenne	: 2,841		

Code de symétrie :

I : $x, y, \bar{z}$

II : $1/2 + x, y, 1/2 + z$

III : $1/2 + x, y, 1/2 - z$

Les atomes qui se déduisent de ceux du tableau I (x, y, z) ou de ceux indiqués ci-contre par centrosymétrie, sont désignés de la même façon mais s'en distinguent par un prisme affecté à leur symbole.

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE. — Ce type structural étant déjà connu, seules sont rappelées ici les formes des polyèdres de coordination. Les atomes d'uranium occupent trois séries de sites non équivalents. U (1) a un environnement huit-prismatique, formé par un prisme d'atomes de soufre à base triangulaire associé à deux atomes de soufre équatoriaux. U (2) et U (3) sont aussi octocoordinés, mais les huit atomes de soufre placés dans leurs voisinages immédiats réalisent des dodécaèdres irréguliers. Le polyèdre de coordination de l'atome de scandium est un octaèdre, comme dans tous les autres dérivés soufrés de cet élément.

Cependant, comme dans $ScUS_3$ ou ScU_3S_6, deux distances Sc-S opposées sont plus courtes que les quatre autres. L'atome de soufre S (7) est entouré de six atomes d'uranium qui réalisent aussi un octaèdre. Les autres atomes de soufre ont tous des environnements tétraédriques. La figure 1 représente la projection des atomes sur la face (001). Les principales distances interatomiques sont rassemblées dans le tableau III.

Le type structural CrU_8S_{17}, qui n'était connu jusqu'ici que pour les éléments M = Mg ou 3d, peut donc se former avec un élément M typiquement trivalent comme le scandium. Dans la famille des terres rares, seul le composé formé par le lutétium, LuU_8S_{17}, a été obtenu, le lutétium étant le plus proche du scandium au plan cristallochimique. Ainsi, seuls les éléments III A qui n'admettent dans leurs sulfures que la coordination octaédrique à l'exclusion de toute autre, peuvent accepter ce type structural.

CONCLUSION. — Parmi les diverses phases qui existent dans le système Sc-U-S, nous avons identifié les trois composés $ScUS_3$, ScU_3S_6 et ScU_8S_{17}. Les deux premiers font intervenir l'uranium à l'état d'oxydation + 3, et le troisième l'état d'oxydation + 3,875, en admettant que le scandium conserve ici l'état + 3 qu'on lui connaît habituellement. Dans ces trois composés, les distances interatomiques, qui varient avec la nature de l'environnement, ont des valeurs assez semblables lorsqu'on ne considère qu'un même type de polyèdre de coordination. Par exemple, pour la coordinence huit-primatique, les valeurs moyennes des huit liaisons U–S valent : $ScUS_3$: 2,92 Å ; ScU_3S_6 : 2,87 et 2,93 Å ; ScU_8S_{17} : 2,85 Å ; U_3S_5 : 2,93 Å ; FeU_2S_5 : 2,83 Å ; CrU_8S_{17} : 2,83 Å.

Nous sommes donc conduits à admettre que, dans tous ces sites, l'uranium conserve la même valence.

Par ailleurs, [10] ont montré dans l'étude des composés MU_8S_{17} (M = Mg ou éléments 3*d*) que l'uranium a la valence 4. Il nous paraît donc possible d'étendre cette conclusion aux composés précédents.

(*) Remise le 11 juin 1979.

[1] N. RODIER et VOVAN TIEN, *Acta Cryst.*, B 32, 1976, p. 2705-2707.
[2] R. JULIEN, N. RODIER et VOVAN TIEN, *Acta Cryst.*, B 34, 1978, p. 2612-2614.
[3] VOVAN TIEN et M. GUITTARD, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 849-850.
[4] H. NOËL, J. PADIOU et J. PRIGENT, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 206.
[5] H. NOËL, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 463.
[6] H. NOËL, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 513.
[7] H. NOËL, M. POTEL et J. PADIOU, *Acta Cryst.*, B 31, 1975, p. 2634-2637.
[8] W. R. BUSING, *Acta Cryst.*, A 27, 1971, p. 683.
[9] H. TOMPA et J. DE MEULENAER, *Acta Cryst.*, 19, 1965, p. 1014-1018.
[10] H. NOËL et R. TROC, *J. Solid State Chem.*, 27, 1979, p. 123-135.
[11] *International Tables for X-Ray Crystallography*, IV, 1974, p. 61-66.

Laboratoire de Chimie minérale structurale, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques, 4, avenue de l'Observatoire, 75006 Paris

et *Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques, 29, rue Jean-Baptiste-Clément, 92290 Châtenay-Malabry.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Données cristallographiques sur* $Na_3Cr_3AsO_{13}.3\,H_2O$. *Un nouvel exemple d'anion arséniato-chromique.* Note (*) de **Marie-Thérèse Averbuch-Pouchot** et **André Durif,** transmise par Erwin-Félix Bertaut.

On décrit la préparation chimique et les principales caractéristiques cristallographiques de

$$Na_3Cr_3AsO_{13}.3H_2O.$$

Ce sel, isotype du phosphate correspondant, est orthorhombique avec une maille

$$a=11{,}61\ (1),\quad b=15{,}26\ (1),\quad c=16{,}64\ (1)\ \text{Å}$$

renfermant huit unités formulaires. Le groupe spatial est $Pbc2_1$. Ce sel constitue un nouvel exemple d'anion mixte ramifié du type Cr_3XO_{13} (X=P ou As).

We describe chemical preparation and give crystal data for

$$Na_3Cr_3AsO_{13}.3H_2O.$$

This salt, isotypic with the corresponding phosphate, is orthorhombic with a unit cell:

$$a=11.61\ (1),\quad b=15.26\ (1),\quad c=16.64\ (1)\ \text{Å}.$$

The space group is $Pbc2_1 . Z=8$. *This is a new example of a mixed ramified anion* Cr_3XO_{13} *(X=P or As).*

INTRODUCTION. — Plusieurs anions condensés phospho-chromiques ou arséniato-chromiques ont déjà été décrits par les auteurs ([1] à [7]). On peut actuellement les ranger en trois types structuraux que l'on peut schématiser ainsi :

Type	Formule	Schéma structural	Références
I.................	$XCrO_7$	O O | | O−X−O−Cr−O | | O O	[1]
II.................	XCr_2O_{10}	O O O | | | O−Cr−O−X−O−Cr−O | | | O O O	[2], [3], [4]
III...............	XCr_3O_{13}	O O O | | | O−Cr−O−X−O−Cr−O | | | O O O | O−Cr−O | O	[5], [6], [7]

dans cette classification X=P ou As.

Le présent travail décrit la préparation chimique et les principales caractéristiques cristallographiques d'un sel de sodium : $Na_3AsCr_3O_{13}.3\,H_2O$ renfermant un anion du type III.

Préparation chimique. – $Na_3AsCr_3O_{13}.3H_2O$ se prépare facilement en introduisant lentement dans une solution concentrée d'acide arsénique et d'acide chromique (As/Cr = 1/3) la quantité de carbonate de sodium correspondant à la stœchiométrie. La liqueur ainsi obtenue est abandonnée à température ambiante. Les premiers cristaux de

Tableau

h k l	d_{cal}	d_{obs}	I_{obs}
1 0 0	11,61	–	–
1 1 0	9,24	–	–
0 0 2	8,32	8,33	13
1 1 1	8,08	–	–
0 2 1	6,94	6,94	30
1 0 2	6,76	6,77	81
1 2 0	6,38	–	–
1 1 2	6,18	–	–
1 2 1	5,96	5,95	14
2 0 0	5,81	5,80	5
0 2 2	5,62	5,62	4
2 1 0	5,43	5,43	2
2 1 1	5,16	5,16	2
1 2 2	5,06	–	–
2 0 2	4,76 }	4,76	66
1 1 3	4,76 }		
1 3 0	4,66	–	–
2 2 0	4,62	–	–
2 1 2	4,55	–	–
1 3 1	4,49 }	4,48	17
0 2 3	4,49 }		
2 2 1	4,45	4,45	39
1 2 3	4,18	–	–
0 0 4	4,16	4,16	16
1 3 2	4,07	–	–
2 2 2	4,04	4,04	30
1 0 4	3,916	3,913	25
2 1 3	3,879 }	3,879	5
3 0 0	3,871 }		
2 3 0	3,827	–	–
0 4 0	3,816	–	–
1 1 4	3,793	3,798	6
3 1 0	3,752	–	–
2 3 1	3,729 }	3,722	3
0 4 1	3,719 }		
3 1 1	3,660	–	–
0 2 4	3,652	3,649	25
1 4 0	3,625	–	–
1 3 3	3,568	3,567	8
2 2 3	3,550	–	–
1 4 1	3,542	–	–
3 0 2	3,510	–	–
1 2 4	3,484 }	3,480	97
2 3 2	3,468 }		
0 4 2	3,468	–	–
3 2 0	3,452	3,453	27
3 1 2	3,420	–	–
2 0 4	3,381 }	3,382	15
3 2 1	3,380 }		
1 4 2	3,323	–	–
2 1 4	3,301	3,302	4
2 4 0	3,189 }	3,191	36
3 2 2	3,189 }		
2 3 3	3,150	–	–
0 4 3	3,144	–	–
2 4 1	3,132 }	3,129	100
1 1 5	3,131 }		
3 1 3	3,108	–	–
1 3 4	3,103	–	–
2 2 4	3,091	3,092	19
3 3 0	3,081	–	–
0 2 5	3,050	3,051	10
1 4 3	3,034 }	3,030	27
3 3 1	3,029 }		
2 4 2	2,978	–	–
1 5 0	2,952 }	2,950	18
1 2 5	2,950 }		
3 2 3	2,931	2,931	28

$Na_3AsCr_3O_{13}.3\,H_2O$ apparaissent après quelques jours d'évaporation, sous la forme de prismes orangés pouvant atteindre plusieurs millimètres de longueur. A la différence du phosphate correspondant [6] qui est très stable à l'air, ce dernier sel doit être conservé en atmosphère sèche.

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE. — Les dimensions de la maille

$$a=11,61\ [1],\qquad b=15,26\ [1],\qquad c=16,64\ [1]\ \text{Å}$$

et les extinctions observées :

$0\,k\,l$ n'existent qu'avec $k=2\,n$;
$h\,0\,l$ n'existent qu'avec $l=2\,n$,

conduisant à deux groupes spatiaux possibles : $Pbc2_1$ ou Pbcm montrent que ce composé est isotype du phosphate correspondant : $Na_3Cr_3PO_{13}.3\,H_2O$, précédemment décrit par les auteurs [6].

Le tableau donne le dépouillement d'un diagramme de poudre de ce sel effectué à l'aide d'un diffractomètre « Philips Norelco » opérant à vitesse lente [1/8° (θ)/mn] en utilisant la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha_1\alpha_2}$.

L'étude structurale du phosphate correspondant [6] a montré que le groupe spatial réel est le groupe non centrosymétrique $Pbc2_1$.

(*) Remise le 25 juin 1979.

[1] J. COING-BOYAT, A. DURIF et J. C. GUITEL, *J. Solid State Chem.* (to be published, 1979).
[2] M. T. AVERBUCH-POUCHOT, A. DURIF et J. C. GUITEL, *Acta Cryst.*, B 33, 1977, p. 1431-1435.
[3] M. T. AVERBUCH-POUCHOT, A. DURIF et J. C. GUITEL, *Acta Cryst.*, B 34, 1978, p. 3725-3727.
[4] D. BLUM, M. T. AVERBUCH-POUCHOT et J. C. GUITEL, *Acta Cryst.*, B 35, 1979, p. 726-727.
[5] M. T. AVERBUCH-POUCHOT, *Acta Cryst.*, B 34, 1978, p. 3350-3351.
[6] M. T. AVERBUCH-POUCHOT, A. DURIF et J. C. GUITEL, *J. Solid State Chem.* (to be published, 1979).
[7] M. T. AVERBUCH-POUCHOT, *J. Solid State Chem.*, 25, 1978, p. 401-402.

Laboratoire de Cristallographie,
C.N.R.S., 166X, 38042 *Grenoble Cedex.*

CONTENTS

VOLUME 289 — SECTION C

No. 2 — SESSION OF JULY 9th 1979

Physical Chemistry

The kinetics of growth of aluminide layers formed by cementation of various substrates were studied : pure Ni, Ni-rich NiAl, and Al-rich NiAl. It is parabolic in every case, due to a volume diffusion process. The activation energy of the cementation of non-alloyed nickel shows a variation at 935°C. It corresponds to the change of the layer structure. The rate of Ni_2Al_3 growth on the three cemented substrates increases with the Al/Ni ratio at the reaction interface.

Differential thermal analysis of polar and non polar liquids gelified by pyrogenic silica has shown an increase of the temperature of the endothermic peak with respect to the boiling point of the pure liquid. This effect depends on the nature of the liquid and, for a given amount of silica in a polar liquid, on the viscosity of the gel.

Electrochemistry

The electrochemical oxidation of the macrobicyclic ligand (222) on gold electrode is described. The oxidation potentials of alkaline and earth-alkaline cryptates $(222, M)^{n+}$ are reported and discussed in terms of correlation with the corresponding stability constants.

Solid State Chemistry

The study of the magnetic properties in the temperature range $4.2\ K < T < 295\ K$ shows that the $BaO\ 10 . Fe_2O_3\ 60 . Na_2O\ 30$ glass prepared by a splat cooling method develops mictomagnetic properties with a freezing temperature at 95 K.

Cristallochemistry

The synthesis of $AgBi\ (CrO_4)_2$ has been carried out in aqueous solution from chromium trioxide, bismuth nitrate and silver bichromate. Single crystals have been grown, the tetragonal cell contains two formula units and has dimensions of $a = 5{,}098$ Å and $c = 11{,}85$ Å. The thermolysis of $AgBi\ (CrO_4)_2$ occurs in three steps before the melting of the sample, no metallic silver is formed in these conditions, the loss of weight is attributed to the lowering of the oxidation state of chromium.

Crystallochemistry

The structure of $C_{11,3}$ $NiCl_{2,13}$ *has been investigated by single crystal X-Ray diffraction methods. The species inserted between carbon layers forms islands of probable diameter 80-90 Å, which explains the stoichiometric coefficients of the formula.*

Organic Chemistry

If optically active (*d*) *α-phenylbutyric chloride reacts on optically active* (*l*) *mesitylisopropylcarbinol in an incomplete reaction, the two unreacted products have an optical purity higher than the initial optical purities. By successive esterifications it is possible, starting from an optical purity of* 0.1 % *to obtain an optical purity of* 98 %.

Acidic dehydration of 2,2-*diaryl* 1,3-*indanediols leads with transposition of either of the aryl groups to diverse* 2,3-*diaryl* 1-*indanones.*

α-nitrile carbanions react with elemental sulfur and numerous alkyl halides to give α-cyanosulfenylated compounds. An excess of sulfur leads to unsymmetrical disulfides or dithioketals, according to the substrat and operational conditions.

Substitution of 2-*chloro* 5-*t-butyl* 1,3,2-*dioxaphosphorinane by grignards and alkynols proceeds with inversion of configuration at phosphorus, while an important "retention", varying with nucleophile, is observed in the case of* 2-*chloro* 3,4-*dimethyl* 5-*phenyl*-1,3, 2-*oxasaphospholane. This apparent retention would be due to participation in the transition state of the unstable form of the chloroderivative.*

COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLE DES ARTICLES

TOME 289 — N° 2 — SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

Séance du 9 juillet 1979

PARTIE SCIENTIFIQUE

COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLE DES ARTICLES

TOME 289 — Nº 2 — SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

Séance du 9 juillet 1979

AUTEURS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le système* Al-Ni (IV). *Cinétique de formation par cémentation activée de* Ni_2Al_3 *sur le nickel et sur* NiAl. Note (*) de **André Thévand, Jean-Pierre Crousier** et **Roland Streiff,** avec la collaboration technique de **Simone Poize,** présentée par Paul Bastien.

La cinétique de croissance des couches d'aluminiures formés par cémentation de différents substrats : Ni pur, NiAl riche en nickel, NiAl riche en aluminium a été étudiée. Celle-ci est de type parabolique dans tous les cas due à un régime de diffusion en volume. Une variation de l'énergie d'activation de la réaction à 935°C a été observée pour la cémentation du nickel non allié. Elle correspond au changement de structure de la couche. Pour les trois substrats cémentés la vitesse de croissance de Ni_2Al_3 augmente lorsque le rapport Al/Ni augmente à l'interface de la réaction.

The kinetics of growth of aluminide layers formed by cementation of various substrates were studied : pure Ni, Ni-rich NiAl, and Al-rich NiAl. It is parabolic in every case, due to a volume diffusion process. The activation energy of the cementation of non-alloyed nickel shows a variation at 935°C. It corresponds to the change of the layer structure. The rate of Ni_2Al_3 *growth on the three cemented substrates increases with the Al/Ni ratio at the reaction interface.*

Poursuivant notre travail sur la diffusion dans les aluminiures de nickel [2], nous avons abordé l'étude cinétique de la formation des couches d'aluminiures par cémentation du nickel pur. Nous nous sommes intéressés, plus particulièrement, à la cinétique de la

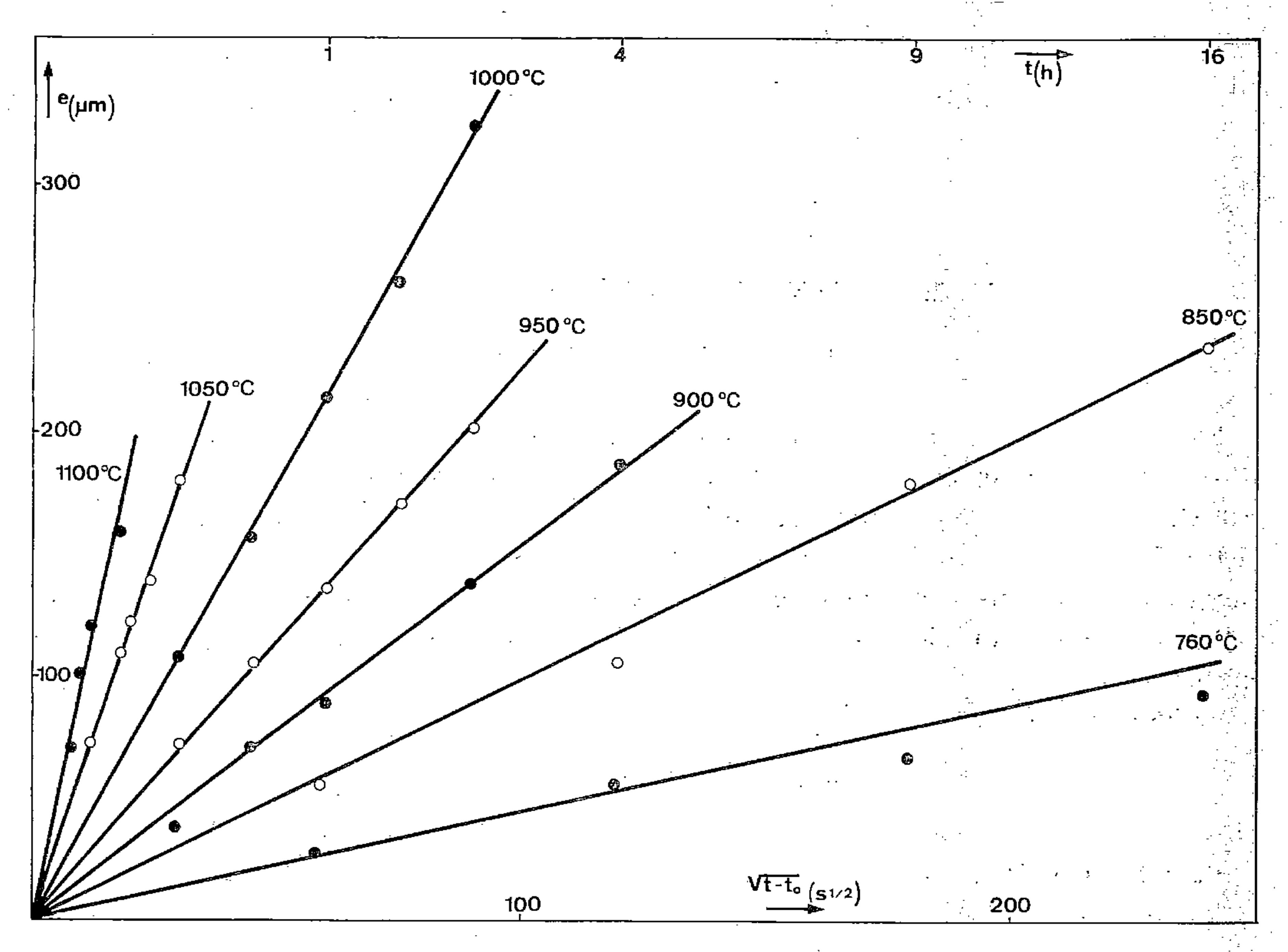


Fig. 1. — Cémentation du nickel pur.

croissance de Ni_2Al_3 sur du nickel pur et sur le composé NiAl, puis à l'interdiffusion entre les couches Ni_2Al_3 et le substrat métallique. Ce dernier phénomène est important dans la constitution de revêtements protecteurs et dans leur dégradation.

Pour étudier la croissance des couches d'aluminiures pendant la cémentation, nous nous sommes placés dans les deux cas suivants : formation de Ni_2Al_3 sur le nickel pur, et de Ni_2Al_3 sur des substrats de NiAl, en utilisant un cément à haute activité en aluminium [1].

Dans le premier cas, nous avons mesuré la variation de l'épaisseur de la couche de Ni_2Al_3 en fonction du temps de réaction aux températures suivantes : 760, 850, 900, 1 000, 1 050 et 1 100°C. Nous avons rassemblé les résultats obtenus sur la figure 1. Ces graphes montrent que la cinétique de croissance est de type parabolique. La réaction procède d'un régime de diffusion en volume.

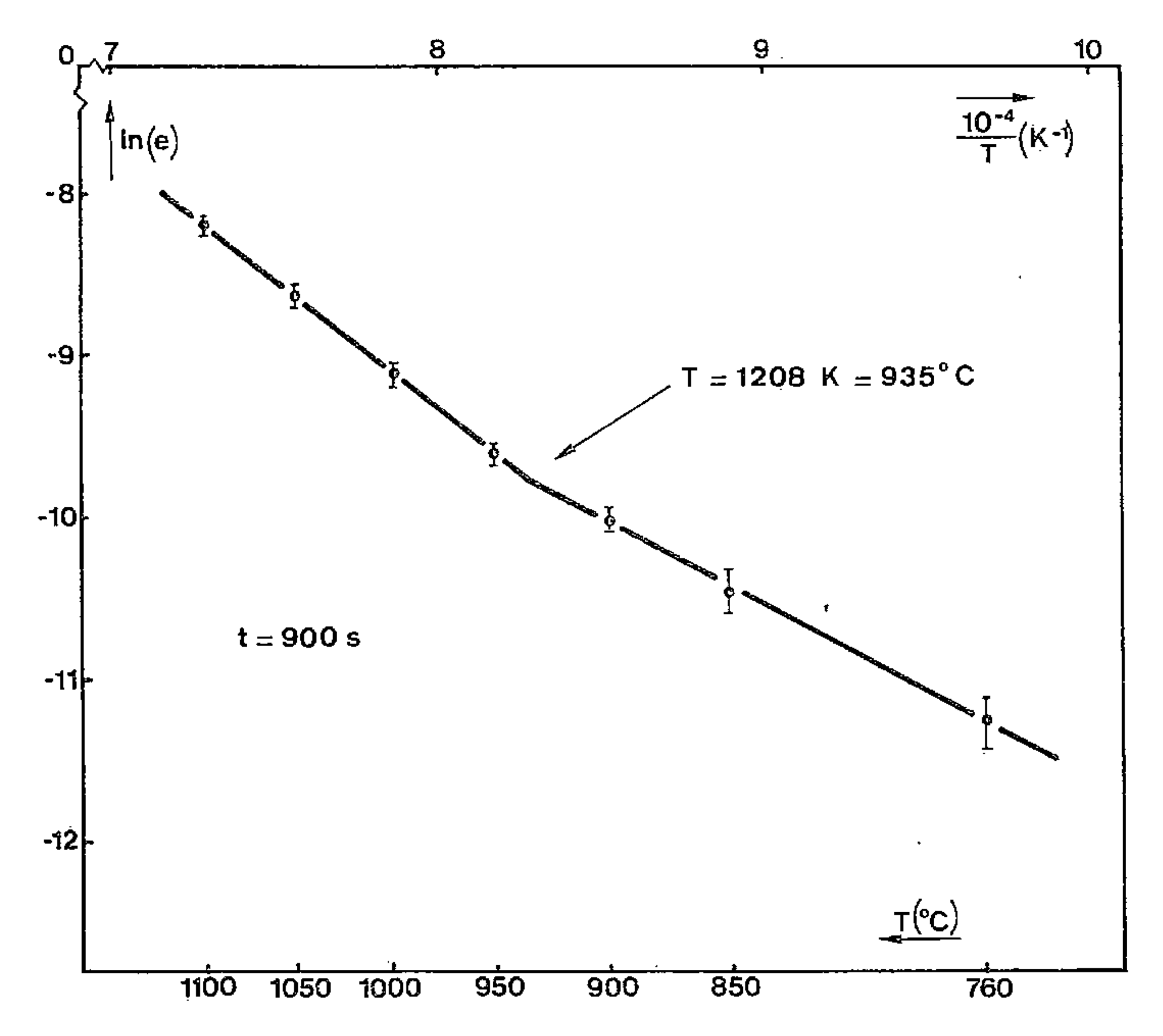


Fig. 2. — Cémentation du nickel pur.

La variation de la constante cinétique k en fonction de la température suit la loi d'Arrhénius. Pour un temps de cémentation de 900 s, nous obtenons, à partir des valeurs de e calculées, le graphe de la figure 2. C'est bien une loi linéaire avec un changement de pente à 935°C, qui correspond à un changement de la structure de la couche. Nous avons, en effet, montré qu'au-dessus de cette température, il se forme un phase liquide sur Ni_2Al_3 [2].

La cémentation du nickel peut être décrite par les deux lois suivantes, dans le domaine étudié :

de 760 à 935°C :

$$e = 0{,}01\,(t - t_0)^{1/2} \exp - \frac{21\,300}{RT};$$

de 935 à 1 100°C :

$$e = (t - t_0)^{1/2} \exp - \frac{31\,600}{RT}.$$

Entre 760 et 935°C l'énergie d'activation est de 21,3 kcal . mole^{-1}, valeur intermédiaire entre celles que l'on peut déterminer à partir des résultats de Hickl et Heckel [3] : 13,9 kcal . mole^{-1} et de Janssen et Rieck [4] : 25 kcal . mole^{-1}.

Nous nous sommes intéressés par la suite, à la cinétique de croissance de Ni_2Al_3, à 760°C sur des substrats NiAl à teneurs différentes en nickel : 67 et 74 % (en poids). Dans les deux cas il se développe une seule couche, épaisse de Ni_2Al_3, à très gros grains. La figure 3 représente la variation de son épaisseur en fonction du temps de réaction.

Pour aborder l'étude de l'interdiffusion dans les couples Ni_2Al_3/Ni, nous avons utilisé des plaques de nickel cémentées pendant 4 h à 900°C. Les couples ainsi obtenus sont ensuite recuits

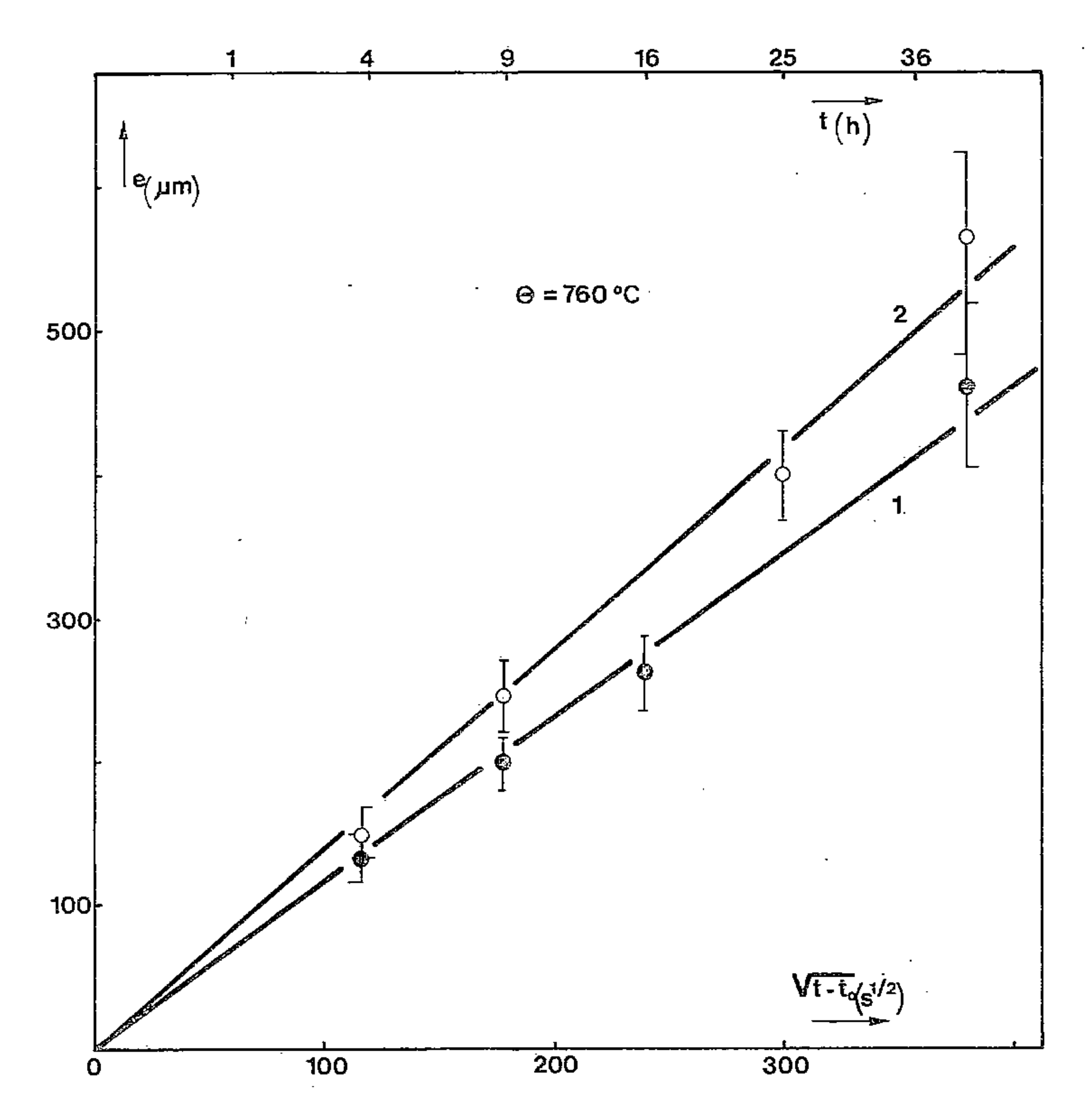


Fig. 3. — Cémentation de NiAl à 26 % poids d'aluminium (courbe 1); cémentation de NiAl à 33 % poids d'aluminium (courbe 2).

sous argon dans un four thermorégularisé. Au cours de ce recuit les 3 aluminiures : NiAl riche en aluminium, NiAl riche en nickel et Ni_3Al se forment entre Ni_2Al_3 et Ni. Mais la couche de Ni_3Al a une épaisseur trop faible pour que l'on puisse étudier sa croissance.

Les lois cinétiques correspondantes sont :

$$e=7(t-t_0)^{1/2}\exp-\frac{39\,300}{RT}$$

pour NiAl riche en aluminium;

$$e=0{,}012(t-t_0)^{1/2}\exp-\frac{28\,800}{RT}$$

pour NiAl riche en nickel.

Nous avons ainsi, pour la première fois, étudié séparément la croissance des phases NiAl riche en aluminium et NiAl riche en nickel dont les énergies d'activation ont été trouvées respectivement égales à (39,3 ± 3,1) et (28,8 ± 2,4) kcal.mole^{-1} (*fig.* 4).

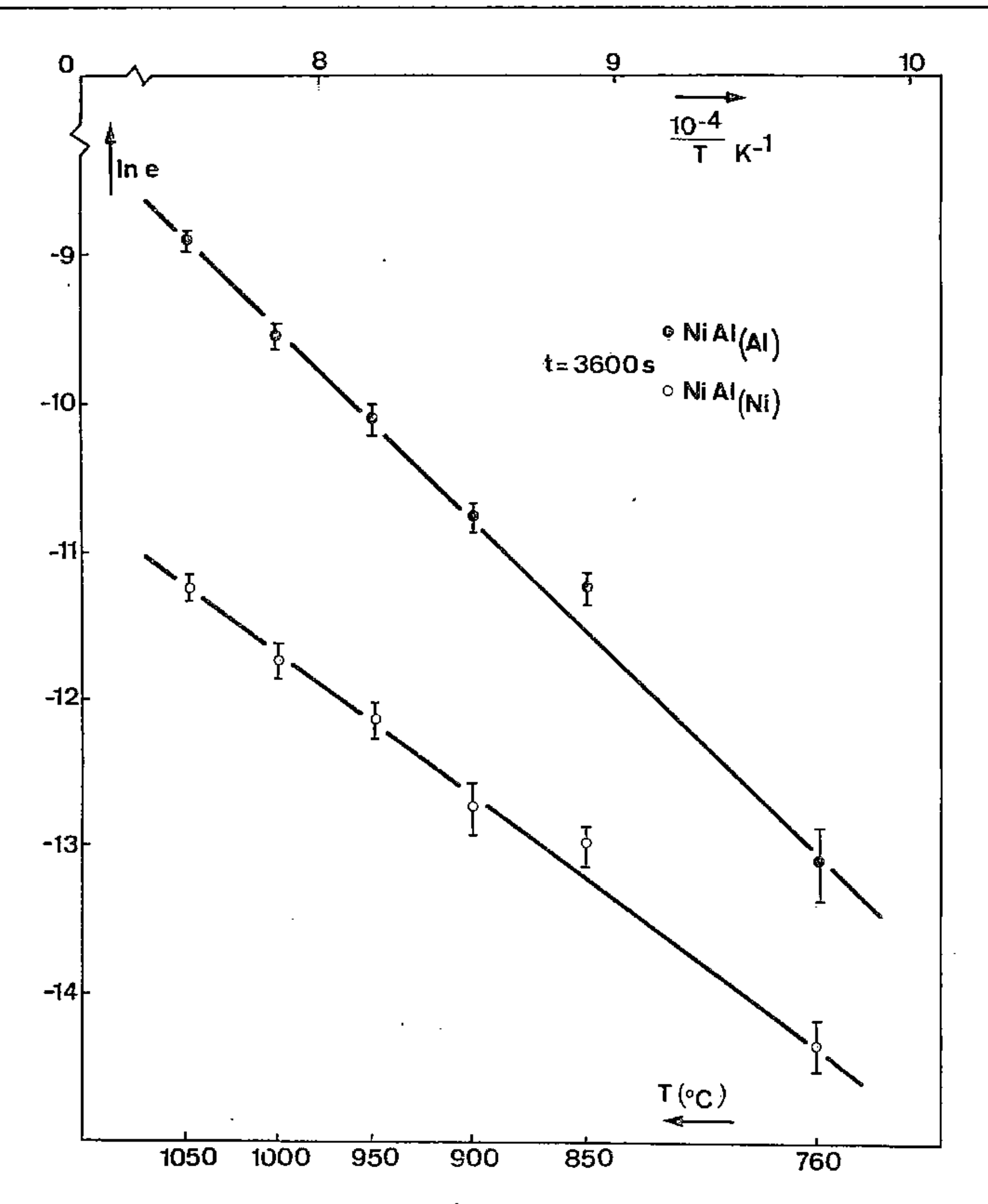


Fig. 4. — Croissance de NiAl riche en aluminium-$NiAl_{(Al)}$, et de NiAl riche en nickel-$NiAl_{(Ni)}$.

Enfin, si nous comparons les valeurs de la constante k de cémentation à 760°C sur divers substrats : $0{,}44 . 10^{-6}$ sur nickel pur, $1{,}15 . 10^{-6}$ sur NiAl riche en nickel, $1{,}40 . 10^{-6}$ sur NiAl riche en aluminium, nous voyons que la vitesse de croissance de Ni_2Al_3 augmente lorsque le rapport Al/Ni augmente à l'interface revêtement/substrat.

(*) Remise le 22 janvier 1979.

[1] A. THEVAND, J. P. CROUSIER et R. STREIFF, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 721.
[2] A. THEVAND, J. P. CROUSIER et R. STREIFF, *Comptes rendus*, 289, série C, 1979, p. 5.
[3] A. J. HICKL et R. W. HECKEL, *Metall. Trans.*, 6 A, 1975, p. 431.
[4] M. M. JANSSEN et G. D. RIECK, *Trans. Metall. Soc. A.I.M.E.*, 239, 1967, p. 1371.

Laboratoire de Chimie des Matériaux, Équipe de Chimie métallurgique, Université de Provence, place Victor-Hugo, 13331 *Marseille Cedex* 3.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Analyse thermique différentielle de liquides gélifiés par une silice pyrogénique.* Note (*) de **Françoise Ehrburger, Atiqur Rahman** et **Jacques Lahaye,** présentée par Georges Champetier.

L'analyse thermique différentielle de liquides polaires et non polaires gélifiés par une silice pyrogénique a mis en évidence une augmentation de la température du pic endothermique par rapport au point d'ébullition du liquide pur. Cette augmentation de température dépend du liquide et, pour une teneur en « Aérosil » donnée dans un liquide polaire, de la viscosité du gel.

Differential thermal analysis of polar and non polar liquids gelified by pyrogenic silica has shown an increase of the temperature of the endothermic peak with respect to the boiling point of the pure liquid. This effect depends on the nature of the liquid and, for a given amount of silica in a polar liquid, on the viscosity of the gel.

La gélification des liquides par la silice est généralement expliquée par la formation de liaison hydrogène entre les agrégats à l'origine de l'élaboration d'un véritable « réseau » tridimensionnel dans lequel le liquide est « emprisonné » [1]. Sous l'action d'une contrainte mécanique les liaisons hydrogène sont progressivement rompues et la viscosité du gel diminue : c'est l'effet de thixotropie. Les propriétés du gel, viscosité, seuil d'écoulement, dépendent, pour une teneur en silice donnée, de la nature du liquide qui rend aisée (liquide non polaire) ou difficile (liquide polaire) la formation du réseau de particules de silice.

Les travaux de Churaev [2] et de Peschel [3] ont montré que la structure et les propriétés des liquides pouvaient être modifiées au voisinage de l'interface liquide-solide.

Le but de ce travail est l'étude de la structure du liquide gélifié c'est-à-dire du liquide dans lequel se trouve immergé un « réseau » de particules de silice dont la surface développée varie entre 8 et 60 m^2/ml de liquide. La méthode employée est l'analyse thermique différentielle au voisinage du point d'ébullition.

Une silice pyrogénique non poreuse « Aérosil 200 » (Degussa) est utilisée; les gels sont obtenus par addition lente du liquide, sous faible agitation, à la silice non traitée thermiquement.

1. Liquides non polaires : cyclohexane-benzène. — Les figures 1 et 2 montrent l'évolution de la position en température T_p des pics endothermiques en fonction de la teneur en « Aérosil 200 » dans le liquide, exprimée en grammes par millilitre. Dans tous les cas, lorsque la teneur en silice dans le liquide dépasse une valeur limite, on observe une augmentation de la température T_p par rapport au point d'ébullition T_e du liquide pur. Cette augmentation coïncide avec le domaine d'obtention d'un gel (gel fluide puis gel épais) c'est-à-dire entre 0,03 et 0,09 g/ml. Le premier pic situé à $T_p < T_e$ n'apparaît plus lorsque le gel ne coule plus par gravité. Pour les teneurs supérieures à 0,09 g/ml, l'échantillon a l'aspect d'une poudre humide qu'il n'est pas possible de transformer en gel, même pas après agitation prolongée. Cependant, par compression dans la cellule de mesure, l'échantillon devient translucide. Cette transformation s'accompagne d'une augmentation de T_p.

Pour les teneurs inférieures à 0,04 g/ml le gel obtenu est fluide et présente au bout de quelques heures une démixion avec formation de deux phases :

– une phase liquide incolore pour laquelle $T_p > T_e$ (○);

– une phase gel pour laquelle $T_p > T_e$ (●).

Dans le cas du benzène et du cyclohexane, la présence de deux pics situés l'un à $T_p < T_e$, l'autre à $T_p > T_e$ dans le domaine variant entre 0,02 et 0,04 g/ml peut être attribuée à la coexistence de ces deux phases.

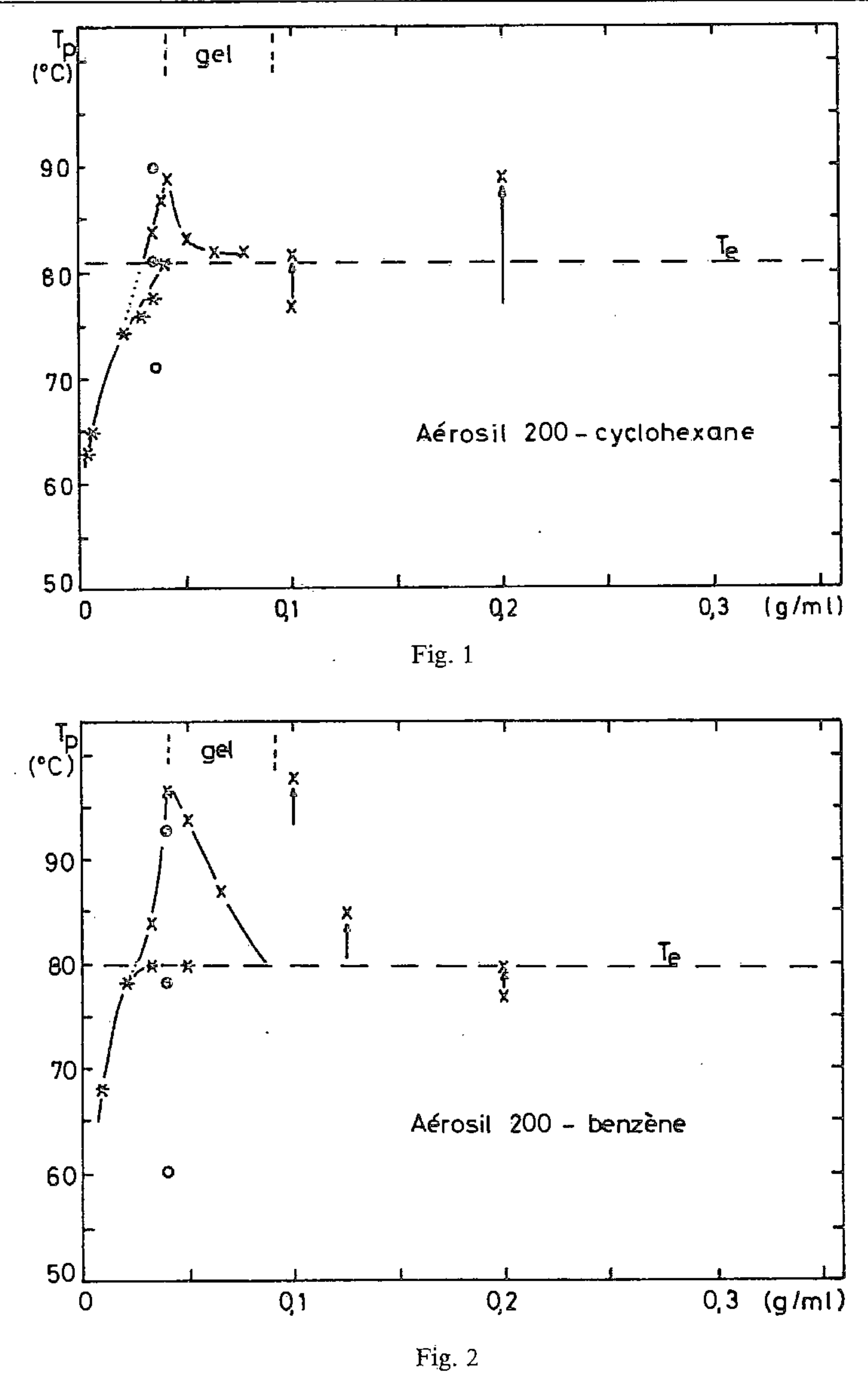


Fig. 1. — Évolution de la position en température T_p des pics endothermiques en fonction de la teneur initiale en « Aérosil 200 » par millilitre de cyclohexane. Les points notés (⊖) et (○) correspondent respectivement à la phase gel et à la phase liquide obtenue après démixion (teneur initiale en « Aérosil 200 » : 0,036 g/ml). Les flèches indiquent l'effet d'une compression de l'échantillon.

Fig. 2. — Évolution de la position en température T_p des pics endothermiques en fonction de la teneur initiale en « Aérosil 200 » par millilitre de benzène. Les points notés (⊖) et (○) correspondent respectivement à la phase gel et à la phase liquide obtenue après démixion de l'échantillon (teneur initiale en « Aérosil 200 » : 0,04 g/ml). Les flèches indiquent l'effet d'une compression de l'échantillon.

2. LIQUIDES POLAIRES : MÉTHANOL-HEXANOL (*fig.* 3). — Le domaine des teneurs en « Aérosil » permettant l'obtention d'un gel est beaucoup plus large (de 0,08 à 0,35 g/ml environ). L'allure des courbes T_p en fonction de la teneur en « Aérosil » est semblable aux précédentes. Cependant, dans le cas du méthanol, le premier pic endotherme se situe toujours à $T_p > T_e$.

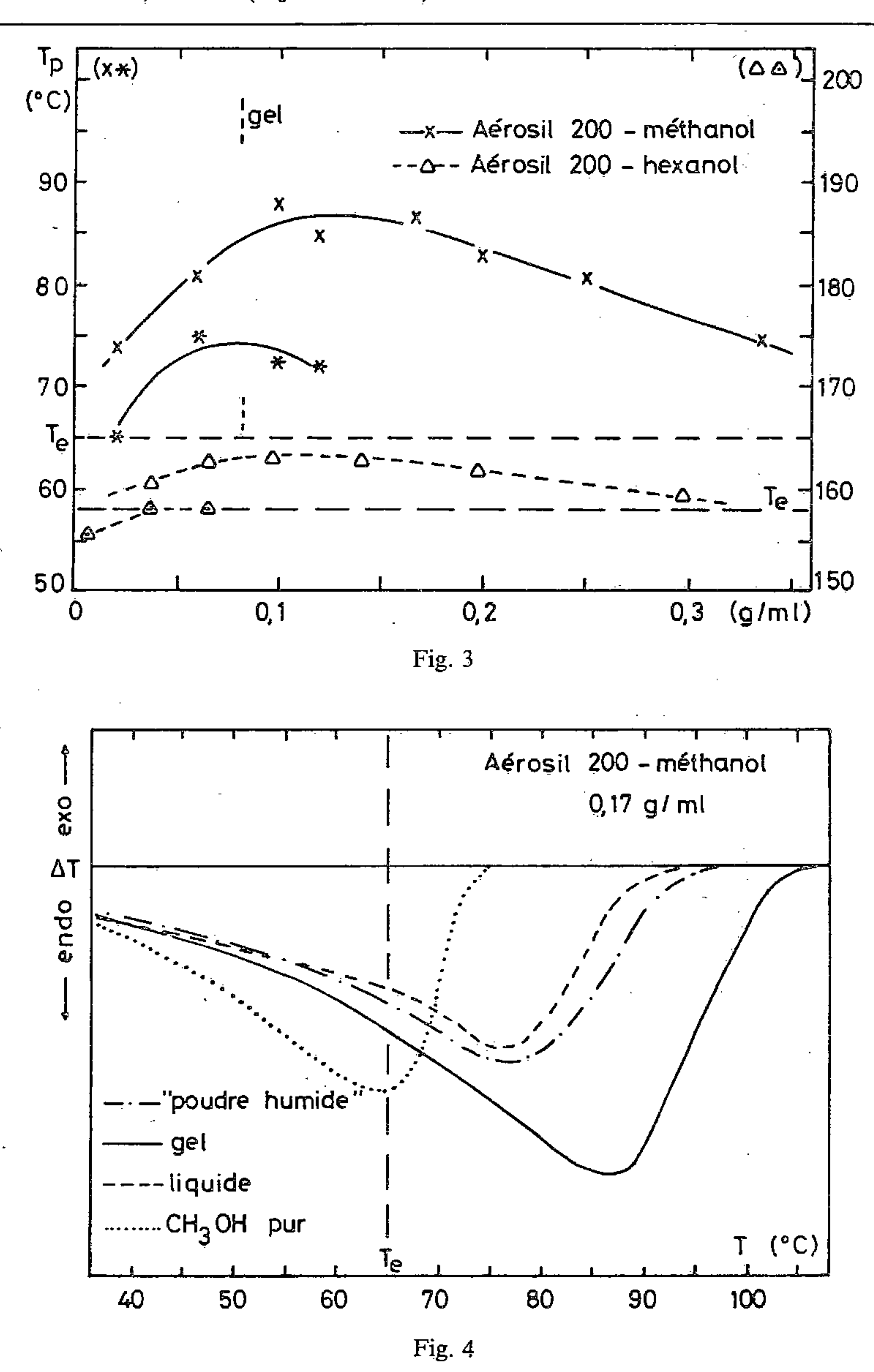


Fig. 3

Fig. 4

Fig. 3. — Évolution de la position en température T_p des pics endothermiques en fonction de la teneur initiale en « Aérosil 200 » par millilitre de méthanol et d'hexanol.

Fig. 4. — Comparaison des spectres ATD obtenus pour un échantillon contenant 0,17 g par millilitre de méthanol en fonction de la viscosité.

3. Signification physique de l'augmentation de température T_p par rapport à T_e. — On remarque que l'élévation de température $DT = T_p - T_e$ est beaucoup plus importante dans le cas du méthanol (DT = 23°C) que dans le cas des liquides non polaires (DT = 17°C pour le benzène et DT = 8°C pour le cyclohexane). Dans le cas de l'hexanol cependant, DT est faible (DT = 5°C).

L'augmentation DT de la température du pic endothermique par rapport au point d'ébullition du liquide pur reflète une modification de l'interaction intermoléculaire au sein

du liquide qui pourrait être due à la présence de la surface de silice. Ainsi l'augmentation DT serait d'autant plus grande que l'interaction liquide-solide serait plus forte.

4. INFLUENCE DE LA VISCOSITÉ DU GEL SUR LA VALEUR DE DT. — La viscosité du système « Aérosil 200 » — méthanol dépend essentiellement de la dispersion de l'« Aérosil » dans le méthanol, et par conséquent de la durée de l'agitation (1). La figure 4 montre les courbes ATD obtenues pour un échantillon contenant 0,17 g de silice par millilitre de méthanol, lorsque l'échantillon présente les aspects physiques successifs suivants :

— au début de l'agitation, l'échantillon se présente sous la forme d'une poudre humide (la courbe ATD est obtenue sans compression de l'échantillon) ;

— ensuite un gel, ne coulant pas par gravité, est obtenu : T_p augmente sensiblement ;

— si l'agitation est poursuivie, le gel devient liquide : T_p rediminue.

Cet exemple montre que, pour une teneur en silice donnée, l'élévation de température T_p caractérise la formation d'un gel (ne coulant pas par gravité) et dépend de la dispersion de l'« Aérosil » dans le liquide.

5. CONCLUSION. — L'analyse thermique différentielle de liquides gélifiés par l'« Aérosil 200 » a permis de mettre en évidence l'existence de modifications des propriétés du liquide gélifié par rapport au liquide pur.

(*) Remise le 11 juin 1979 ; acceptée le 2 juillet 1979.

[1] H. KASPAR, J. BUCHI, T. N. SCHWARZ et K. STEIGER-TRIPPI, *Pharmac. Acta Helvetiae*, 37, 1962, p. 48.
[2] N. V. CHURAEV, V. D. SOBOLEV et Z. M. ZORIN, *Spec. Disc. Farad. Soc.*, 1, 1970, p. 213.
[3] K. H. ADLFINGER et G. PESCHEL, *Berich. Bunsenges.*, 74, (4), 1970, p. 347.

Centre de Recherches sur la Physicochimie des Surfaces solides, C.N.R.S.,
24, *avenue du Président Kennedy*, 68200 *Mulhouse*.

ÉLECTROCHIMIE. — *Oxydation anodique de coordinats macrobicycliques et des cryptates* (222, M)$^{n+}$ *formés avec les ions alcalins et alcalino-terreux.* Note (*) de **Gilbert Ritzler, François Peter** et **Maurice Gross,** présentée par Gaston Charlot.

On décrit l'oxydation du coordinat macrobicyclique (222) sur électrode d'or, en milieu carbonate de propylène. Les valeurs des potentiels de demi-vague d'oxydation des cryptates alcalins et alcalino-terreux (222, M)$^{n+}$ sont données et discutées dans la perspective d'une corrélation avec les constantes de stabilité de ces cryptates (222, M)$^{n+}$.

The electrochemical oxidation of the macrobicyclic ligand (222) *on gold electrode is described. The oxidation potentials of alkaline and earth-alkaline cryptates* (222, M)$^{n+}$ *are reported and discussed in terms of correlation with the corresponding stability constants.*

Les diaza-polyoxamacrobicycles constituent une classe de coordinats présentant un pouvoir complexant élevé et une grande sélectivité de complexation, notamment envers les ions alcalins et alcalino-terreux. Depuis leur synthèse par Lehn et coll. ([1], [2]) en 1968, l'analyse de leurs principales propriétés chimiques a fait l'objet de nombreux travaux ([3],[7]). Du point de vue électrochimique, la réduction sur électrode de mercure des complexes métalliques (Cryptates) correspondants a été étudiée dans notre laboratoire ([8]-[11]) et il a été montré également que ces coordinats macrobicycliques n'étaient pas électroréductibles aux potentiels les plus négatifs actuellement accessibles ($\simeq -3,0$ V/ECS).

La stabilité électrochimique de ces composés vis-à-vis de l'oxydation n'a par contre été abordée que dans une seule étude jusqu'à présent [12]. Le but de ce travail est donc d'étudier ce comportement anodique. Nous avons choisi de commencer cette étude par le coordinat macrobicyclique « diaza 1-10 hexaoxa-4.7.13.16.21.24 bicyclo 888 hexacosane » (ou (222) en dénomination abrégée).

Toutes les mesures ici rapportées ont été réalisées en milieu carbonate de propylène (C.P.) contenant comme électrolyte support du perchlorate de tétraéthylammonium (T.E.A.P.) décimolaire. Le dispositif expérimental utilisé est un montage potentiostatique classique à trois électrodes et le domaine de potentiel exploré s'étend de 0 à + 2,0 V/ECS. L'électrode tournante utilisée comme électrode indicatrice est un disque d'or poli de 2,0 mm de diamètre, tournant à 5 000 tr/mn pour le tracé des courbes en régime quasi stationnaire. La contre-électrode est un fil de platine, et la référence — constituée par une électrode au calomel en milieu aqueux saturé de KCl — est reliée à la cellule d'électrolyse par un pont de jonction hydro-organique contenant la solution CP + TEAP (0,1 M).

Les résultats obtenus montrent que le coordinat macrobicyclique (222) est oxydable sur électrode d'or et conduit, dans les conditions expérimentales ci-dessus, à une vague anodique assez bien définie ($E_{1/2} = +0,72$ V/ECS).

Le courant limite d'oxydation de (222) est proportionnel à la concentration en coordinat dans le domaine étudié (2.10^{-5} à 2.10^{-4} M.l^{-1}), et permet donc le dosage électrochimique direct de ce coordinat, même à l'état de traces, en milieu organique.

Lorsqu'on fait varier la vitesse de rotation de l'électrode de travail entre 4 000 et 20 000 tours.mn^{-1}, le graphe $1/I^{ox}_{lim} = f(\omega^{-1/2})$ obtenu est une droite passant par l'origine des axes, ce qui montre que le courant limite d'oxydation est contrôlé par la diffusion.

Le nombre d'électrons échangés lors de l'oxydation d'une molécule de (222) a été déterminé par coulométrie potentiostatique. On obtient ainsi $n_{app} = 1,5 \pm 0,1$ si l'électrolyse est effectuée au début du palier d'oxydation ($E = +0,95$ V/ECS) et $n_{app} = 1,9 \pm 0,1$ si l'électrolyse est

effectuée à + 1,50 V/ECS. Une telle évolution de n_{app} avec E a été signalée par Barnes [13] dans un cas voisin : oxydation d'amine aliphatique primaire [le coordinat (222) est une diamine tertiaire].

L'analyse logarithmique de la vague d'oxydation effectuée selon la relation $E = f(\log_{10} I/I_d - d)$ conduit à une droite de pente $p = 72$ mV/$\log_{10}$, ce qui montre — quelle que soit la valeur retenue pour n — que l'oxydation du coordinat (222) n'est pas réversible.

Lorsqu'on effectue par voltampérométrie cyclique un balayage triangulaire de potentiel sur électrode d'or, entre − 0,5 et + 1,0 V/ECS, on observe un pic d'oxydation (E_{pa} = + 0,79 V/ECS) mais aucun pic de réduction lors du balayage « retour ». Le processus global d'oxydation électrochimique du coordinat (222) est donc irréversible.

Enfin, lorsque l'on examine par polarographie impulsionnelle normale une solution de coordinat (222), dont on a préalablement effectué l'oxydation totale par coulométrie, et à laquelle on a ajouté ensuite des ions K^+, on enregistre le signal de réduction de K^+ ($E_{1/2}$ = − 1,96 V/ECS) et non celui du cryptate $(222, K)^+$ ($E_{1/2}$ = − 2,80 V/ECS). On démontre par là que le(s) produit(s) d'oxydation du coordinat (222) ne présente plus de propriétés complexantes. L'oxydation électrochimique de (222) s'effectue donc probablement selon un mécanisme de type E, C, l'étape chimique conduisant à une destruction au moins partielle de l'édifice bicyclique.

Par ailleurs, lorsqu'on ajoute à une solution de (222) dans CP + TEAP (0,1 M) des ions K^+ en proportions croissantes, on observe que l'amplitude de la vague d'oxydation de (222) ($E_{1/2}$ = + 0,72 V/ECS) diminue et qu'il apparaît corrélativement une nouvelle vague d'oxydation ($E_{1/2}$ = + 1,25 V/ECS), que nous attribuons au complexe macrobicyclique $(222, K)^+$. L'amplitude de cette vague croît proportionnellement aux ajouts de K^+ à la solution et, pour un rapport $(K^+)/(222) = 1$, la vague due au coordinat (222) a totalement disparu ; seule demeure la vague correspondant au cryptate $(222, K^+)$, dont l'amplitude reste ensuite inchangée lorsque l'on ajoute des excès croissants de K^+ à la solution.

Lorsqu'on examine par polarographie une solution du cryptate $(222, K)^+$ dont on a préalablement effectué l'oxydation totale par coulométrie potentiostatique à + 1,50 V/ECS, on observe uniquement, dans le domaine cathodique, le signal de réduction ($E_{1/2}$ = − 1,96 V/ECS) dû aux ions K^+.

L'oxydation du cryptate $(222, K)^+$ a donc conduit à la libération du cation potassium avec ouverture probable du coordinat macrobicyclique. De ce fait « l'oxydation du cryptate » $(222, K)^+$ apparaît davantage comme une oxydation du coordinat (222), qui serait rendue plus difficile que lorsque le coordinat est libre, à cause des interactions de type électrostatique existant dans le complexe, notamment entre les doublets libres des deux hétéroatomes N et le cation central K^+.

L'écart $\Delta E^{ox}_{1/2} = |E^{ox}_{1/2}\text{ compl.} - E^{ox}_{1/2}\text{ lig.}|$ pourrait constituer ainsi une estimation de la force de ces interactions, de nature à renseigner également sur la stabilité du complexe. Pour examiner cette dernière proposition, nous avons enregistré dans CP + TEAP (0,1 M) les courbes d'oxydation sur électrode d'or tournante, des cryptates $(222, M)^{n+}$ avec M = Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, le rapport des concentrations cation/coordinat étant toujours voisin de 2. On observe alors que les potentiels de demi-vague $E^{ox}_{1/2\,\text{compl.}}$ des cryptates suivent exactement la même séquence que celle des constantes de stabilité de ces cryptates $(222, M)^{n+}$ mesurées dans divers solvants polaires ([2], [15]) (tableaux I et II). On observe également qu'au sein d'un même groupe du tableau périodique l'écart $|\Delta E^{ox}_{1/2}|$ est donc d'autant plus grand que le complexe est plus stable.

TABLEAU I

	(222, Li)$^+$	(222, Na)$^+$	(222, K)$^+$	(222, Rb)$^+$	(222, Cs)$^+$
$E^{ox}_{1/2}$ de (222, M)$^+$ (V/ECS)	+ 0,97	+ 1,14	+ 1,25	+ 1,19	+ 0,73
$E^{ox}_{1/2} = \mid E^{ox}_{1/2\ compl.} - E^{ox}_{1/2\ lig.} \mid$ (Volts)	0,25	0,42	0,53	0,47	0,01
log K_s de (222, M)$^+$ dans H_2O à 25°C, d'après réf. [2]	< 2,0	3,9	5,4	4,4	< 2,0
log K_s de (222, M)$^+$ dans MeOH à 25°C, d'après réf. [15]	2,6	8,0	10,4	9,0	4,4

TABLEAU II

	(222, Mg)$^{2+}$	(222, Ca)$^{2+}$	(222, Sr)$^{2+}$	(222, Ba)$^{2+}$
$E^{ox}_{1/2}$ de (222, M)$^{2+}$ (V/ECS)	+ 1,20([a])	+ 1,46([a])	+ 1,62([a])	> + 2,0([b])
$\Delta E^{ox}_{1/2} = \mid E^{ox}_{1/2\ compl.} - E^{ox}_{1/2\ lig.} \mid$ (Volts)	0,48	0,74	0,90	> 1,28([b])
Log K_s dans H_2O à 25°C d'après réf. [2]	< 2	4,4	8,0	9,5

([a]) Même à faible concentration ($\simeq 10^{-4}$ M) ces vagues présentent un léger maximal situé au début du palier d'oxydation.

([b]) Ici $E^{ox}_{1/2}$ n'est pas accessible car la stabilité du complexe (222, Ba)$^{2+}$ est telle que son oxydation intervient au-delà de la limite anodique du domaine d'électroactivité, située dans notre cas vers + 2,1 V/ECS.

En conclusion, nous montrons qu'en plus de la possibilité d'oxyder électrochimiquement ce coordinat et ses cryptates, l'on peut espérer corréler — malgré l'irréversibilité du processus global à l'électrode — les constantes de stabilité des cryptates alcalins et alcalino-terreux (222, M)$^{n+}$ dans un milieu donné avec les écarts $\Delta E^{ox}_{1/2} = \mid E^{ox}_{1/2\ compl.} - E^{ox}_{1/2\ lig.} \mid$.

Les résultats présentés ci-dessus feront l'objet d'une prochaine publication.

Une deuxième publication concernera le comportement anodique des coordinats macrobicycliques (322), (221), (22 C_8), (211) et (111) et de leurs cryptates. Cette étude est actuellement en voie d'achèvement dans notre laboratoire : les résultats obtenus montrent que l'ensemble de ces coordinats est oxydable sur électrode d'or dans la zone + 0,5 à + 1 V/ECS et que le processus global de leur oxydation anodique est irréversible comme celui du coordinat (222).

(*) Remise le 9 juillet 1979.

[1] B. DIETRICH, J. M. LEHN et J. P. SAUVAGE, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 2885 et 2889.
[2] J. M. LEHN et J. P. SAUVAGE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 6700.
[3] J. M. LEHN, *Acc. Chem. Res.*, 49, 1978, p. 49.
[4] B. METZ, D. MORAS et R. WEISS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 1806.
[5] D. MORAS, B. METZ et R. WEISS, *Acta Crystallogr.*, Sect. B, 29, 1973, p. 383 et 388.
[6] C. KAPPENSTEIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 89 et références citées.
[7] J. M. KOLTHOFF, *Anal. Chem.*, 51, 1979, p. 1R et références citées.
[8] F. PETER et M. GROSS, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 907.
[9] F. PETER, J. P. GISSELBRECHT et M. GROSS, *J. Electroanal. Chem.*, 86, 1978, p. 115.
[10] J. P. GISSELBRECHT, F. PETER et M. GROSS, *J. Electroanal. Chem.*, 74, 1976, p. 315.
[11] J. P. GISSELBRECHT, F. PETER et M. GROSS, *J. Electroanal. Chem.*, 96, 1979, p. 81.
[12] F. PETER, M. GROSS, L. POSPISIL et J. KUTA, *J. Electroanal. Chem.*, 90, 1978, p. 239.
[13] K. K. BARNES et C. K. MANN, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 1474.
[14] E. MEI, A. I. POPOV et J. L. DYE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 1977, p. 6532.
[15] B. G. COX, H. SCHNEIDER et J. STROKA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 1978, p. 4746.

Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie physique du Corps solide,
E.R.A. au C.N.R.S. n° 468, *Université Louis-Pasteur,* 4, *rue Blaise-Pascal,* 67000 *Strasbourg.*

CHIMIE DU SOLIDE. — *Mictomagnétisme dans un composé amorphe riche en Fe_2O_3.* Note (*) de **Henri Laville** et **Jean-Claude Bernier,** présentée par Georges Champetier.

L'étude des propriétés magnétiques entre 4,2 et 295 K montre que le composé BaO 10.Fe_2O_3 60.Na_2O 30 obtenu à l'état amorphe, présente les caractéristiques d'aimantation propres aux mictomagnétiques avec une température de gel à 95 K.

The study of the magnetic properties in the temperature range $4.2\ K < T < 295\ K$ shows that the BaO 10.Fe_2O_3 60.Na_2O 30 glass prepared by a splat cooling method develops mictomagnetic properties with a freezing temperature at 95 K.

Les méthodes d'hyper-trempe dont P. Duwez fut le promoteur [1] qui permettent d'atteindre des vitesses de trempe de l'ordre de 10^5 à 10^7 degrés/s ont été intensément utilisées en métallurgie pour synthétiser des alliages amorphes. Des difficultés purement technologiques rendent par contre leur extension aux oxydes plus délicate. Il faut toutefois noter, dans le domaine des composés comportant des oxydes ferrimagnétiques, quelques travaux sur des systèmes binaires [2] ou ternaires ([3], [4]).

Pour notre part, nous avons préparé par la méthode d'hyper-trempe par onde de choc le composé BaO 10.Fe_2O_3 60.Na_2O 30 qui correspond à un eutectique sur la ligne quasi binaire Na_2O-$BaFe_{12}O_{19}$ [5] du diagramme ternaire Fe_2O_3-BaO-Na_2O. La préparation, le dosage, et certaines propriétés magnétiques ont déjà été décrites dans une précédente communication [6].

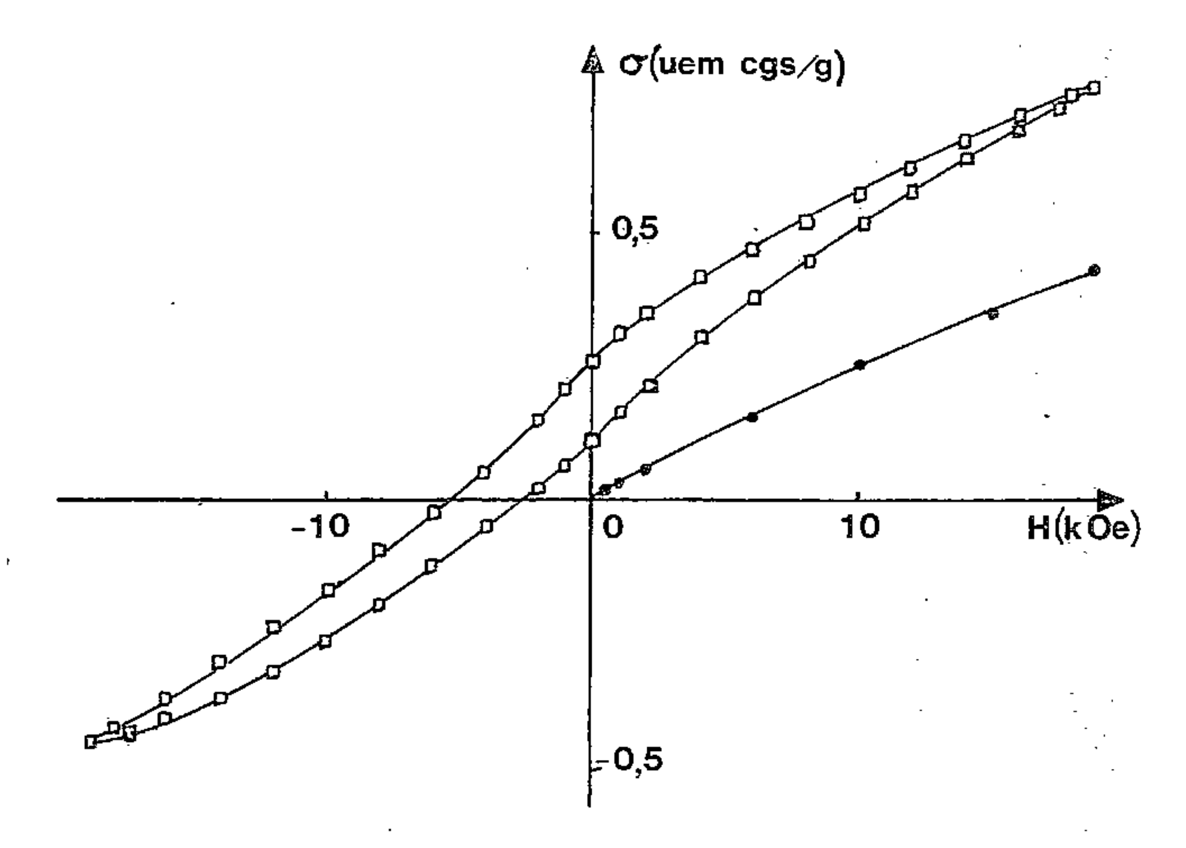


Fig. 1. — Cycle d'hystéresis obtenu après refroidissement sous champ. ● Désaimantation après refroidissement sans champ; □ « Cycle » décalé dû au refroidissement sous champ.

Des propriétés thermorémanentes de basse température ont été observées en addition des observations déjà décrites. La figure 1 traduit à ce propos l'influence du champ lors du refroidissement; lorsque l'échantillon est refroidi en-dessous de 95 K, sans être soumis à un champ magnétique, il n'apparaît pas de composante résiduelle sur la courbe de désaimantation. Si par contre, il est refroidi dans un champ de 18,8 kOe, l'aimantation à champ nul définit la rémanence thermomagnétique qui donne naissance à un « cycle d'hystérésis » décalé par rapport à l'origine.

La figure 2 témoigne des propriétés très particulières observées entre 4,2 et 150 K. Nous observons en effet :

— un maximum très large de la susceptibilité différentielle $\chi = d\sigma/dH$ à environ (95 ± 5) K, température proche de celle à laquelle disparaît la composante thermorémanente ;

— une variation de l'aimantation à 18,8 kOe en fonction de la température qui dépend du traitement thermomagnétique. Si l'échantillon est refroidi en l'absence de champ, l'aimantation passe par un maximum qui correspond à celui de la susceptibilité ; refroidi sous un champ magnétique de 18,8 kOe, l'aimantation à 4,2 K est bien supérieure à celle obtenue lors du refroidissement sans champ et le maximum disparaît. Au-dessus de 100 K, la courbe se confond avec celle obtenue pour un échantillon refroidi en l'absence de champ.

Au-dessus de 150 K, χ^{-1} varie selon une loi de Curie-Weiss [6]. La constante de Weiss extrapolée $\theta = (-240 \pm 5)$ K indique de très fortes interactions antiferromagnétiques entre les ions Fe^{3+}.

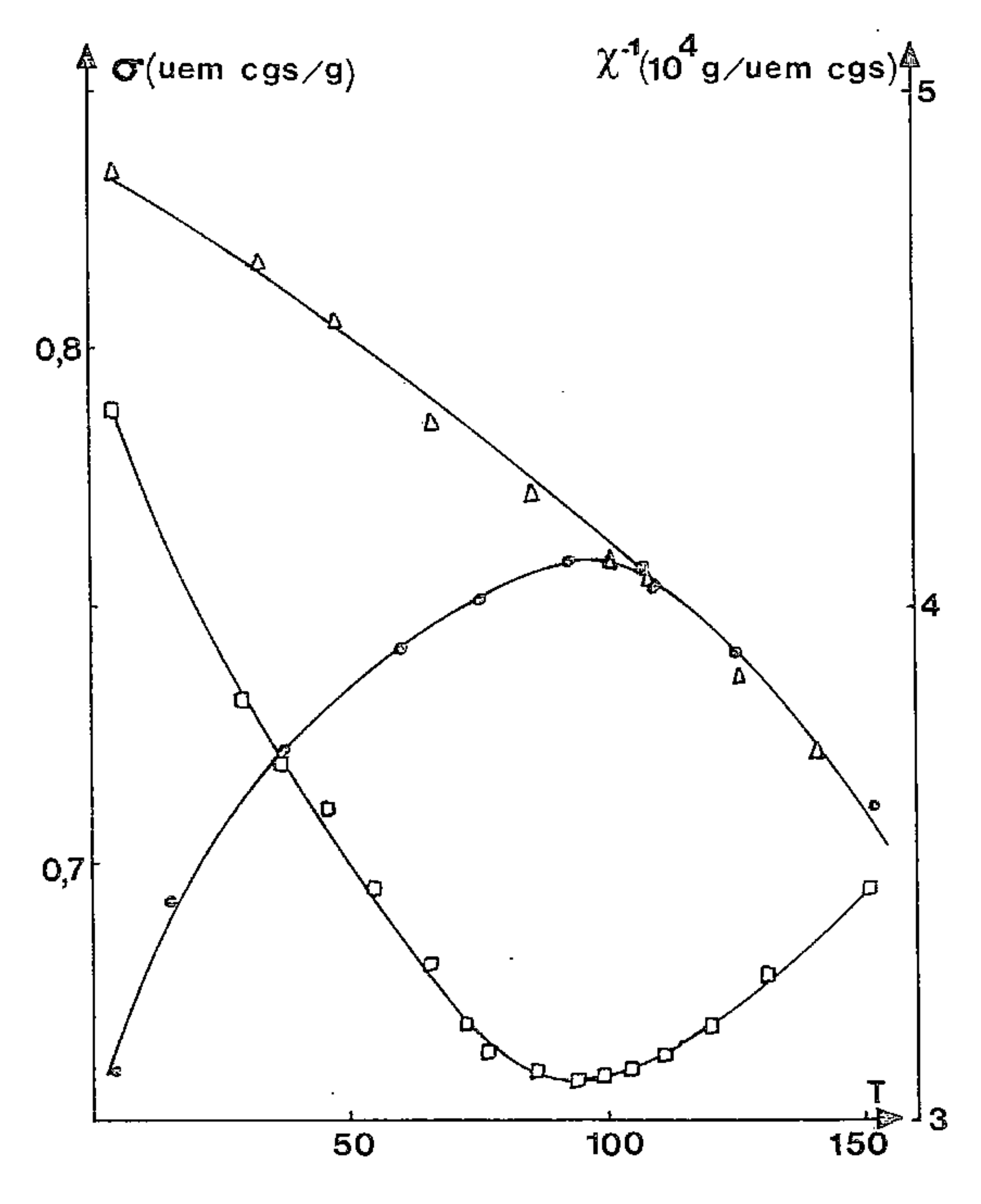


Fig. 2. — Comportement magnétique de l'échantillon. ⊕ $\sigma = f(T)$ après refroidissement sans champ ; Δ $\sigma = f(T)$ après refroidissement sous champ ; $\square$ $\chi^{-1} = f(T)$.

L'ensemble des propriétés décrites ci-dessus nous autorise à penser, en se référant à P. A. Beck [7], et aux phénomènes observés dans des systèmes métalliques cristallisés, que les maximums observés correspondent à une température de gel et que le verre étudié présente une transition paramagnétique ⇔ mictomagnétique. Il semble raisonnable de penser que ces propriétés sont dues à des groupements magnétiques qui peuvent interagir entre eux (accompagnés de couplage antiferromagnétiques à courte distance des ions Fe^{3+} dans la matrice). Une large distribution de la taille des groupements et de leur temps de relaxation pourrait expliquer le très large maximum de susceptibilité et la différence entre les températures de gel obtenues à partir des mesures magnétiques (T = 95 K) et spectres Mössbauer (T ≃ 125 K).

Quelques phénomènes analogues ont été observés dans des systèmes vitreux préparés par des techniques plus classiques ([8], [9]). Ces phénomènes correspondent également bien aux alliages métalliques mictomagnétiques.

Notons qu'il ne semble pas y avoir de différences significatives entre le mictomagnétisme observé dans les alliages et celui que nous observons dans les verres. Ceci doit être souligné, puisque les verres, étant des isolants électriques, donnent naissance à des phénomènes mictomagnétiques sans aucune interaction RKKY, interaction habituellement invoquée pour expliquer ce comportement dans les alliages. Aussi, nous semble-t-il raisonnable de postuler que tous ces phénomènes, assez analogues à ceux observés dans certaines laves d'oxydes, pourraient être expliquées par la théorie des grains fins de Néel [10].

(*) Remise le 14 mai 1979 et acceptée le 25 juin 1979.

[1] P. Duwez, *J. Appl. Phys.*, 31, 1960, p. 1136.
[2] B. Monteil, J. C. Bernier et A. Revcolevschi, *Mat. Res. Bull.*, 12, 1977, p. 235.
[3] C. Chaumont, J. Boissier et J. C. Bernier, *Rev. Int. Htes Temp. Réfract.*, 15, 1978, p. 23-32.
[4] B. T. Shirk et W. R. Buessem, *J. Am. Ceram. Soc.*, 53, n° 4, 1970, p. 192-196.
[5] R. J. Gambino et F. Leonhard, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 44, 1961, p. 221.
[6] H. Laville, J. C. Bernier et J. P. Sanchez, *Solid State Comm.*, 27, n° 3, 1978, p. 259-262.
[7] P. A. Beck, *Progress in Material Science*, 23, 1978, p. 1-49.
[8] M. J. Park et R. K. Mac Crone, *J. Korean Phys. Soc.*, 7, n° 2, 1974, p. 73-86.
[9] G. R. Mather, *Amorphous Magnetism*, Plenum Press, New York, 1973, p. 87-93.
[10] L. Neel, *Ann. Geophysique*, 5, 1949, p. 99-136.

Département Science des Matériaux,
E.R.A. n° 679 *du C.N.R.S., E.N.S.C.S.,* 1, *rue Blaise-Pascal,*
B.P. n° 296/R8, 67008 *Strasbourg Cedex.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Synthèse et étude d'un nouveau chromate : AgBi $(CrO_4)_2$.* Note (*) de **Yves Gerault** et **André Lecerf**, présentée par Jean Wyart.

La synthèse de AgBi $(CrO_4)_2$ a été effectuée en solution aqueuse à partir du trioxyde de chrome, du nitrate de bismuth et du bichromate d'argent. L'étude réalisée à partir d'un monocristal a montré que AgBi $(CrO_4)_2$ est quadratique, les paramètres de la maille, qui contient deux groupements formulaires, ont pour valeur : $a=5{,}098$ Å et $c=11{,}85$ Å. La thermolyse de AgBi $(CrO_4)_2$ s'effectue en trois étapes avant la fusion de l'échantillon, dans ces conditions il n'apparaît pas d'argent métallique, la perte de masse est due uniquement à une diminution du degré d'oxydation du chrome.

The synthesis of AgBi $(CrO_4)_2$ has been carried out in aqueous solution from chromium trioxide, bismuth nitrate and silver bichromate. Single crystals have been grown, the tetragonal cell contains two formula units and has dimensions of $a=5{,}098$ Å and $c=11{,}85$ Å. The thermolysis of AgBi $(CrO_4)_2$ occurs in three steps before the melting of the sample, no metallic silver is formed in these conditions, the loss of weight is attributed to the lowering of the oxidation state of chromium.

La présente Note fait partie d'un travail consacré aux chromates doubles de bismuth et de métaux monovalents $M^I Bi^{III} (CrO_4)_2$ et aux bichromates doubles $M^I Bi^{III} (Cr_2O_7)_2$.

A notre connaissance le composé AgBi $(CrO_4)_2$ n'a jamais été mentionné dans la littérature chimique. La préparation de AgBi $(CrO_4)_2$ [1] a été effectuée de la manière suivante.

L'addition d'une solution d'un sel de bismuth à une solution aqueuse de CrO_3 précipite l'hydroxychromate $BiOHCrO_4$ [2]. L'addition du sel solide Bi $(NO_3)_3$ 5 H_2O à une solution aqueuse saturée en CrO_3 à 20°C provoque la précipitation lente d'un solide orangé. Le précipité est filtré, lavé à l'acétone et séché, l'analyse du solide obtenu correspond exactement à la formule $Bi_2 (CrO_4)_2 Cr_2O_7$:

calculé %, Bi 48,3; CrO_4 53,6; trouvé %, Bi 48,5; CrO_4 53,5.

Ce composé qui est un intermédiaire dans la préparation de AgBi $(CrO_4)_2$, fera l'objet d'une étude ultérieure.

AgBi $(CrO_4)_2$ est préparé à partir d'un mélange de $Bi_2 (CrO_4)_2 Cr_2O_7$ et de bichromate d'argent $Ag_2Cr_2O_7$, les deux réactifs sont pris en proportion telle qu'il y ait exactement un atome d'argent pour un atome de bismuth. On ajoute alors de l'eau dans la proportion de 1 g d'eau pour 1 g de $Ag_2Cr_2O_7$. Le mélange réactionnel est placé dans un tube en pyrex qui est scellé, puis porté à 120°C pendant 2 jours, le tube est agité à intervalles réguliers.

La réaction de formation de AgBi $(CrO_4)_2$ s'écrit :

$$Ag_2Cr_2O_7 + Bi_2 (CrO_4)_2 Cr_2O_7 \rightarrow 2\,\underset{\text{Solide}}{AgBi (CrO_4)_2} + 2\,\underset{\text{Dissous}}{CrO_3}.$$

Le trioxyde de chrome formé est éliminé par lavage à l'eau froide ou à l'acétone. L'analyse chimique du solide obtenu a été effectuée après dissolution dans l'acide nitrique. L'argent est précipité à l'état de AgCl; le bismuth est précipité à l'état de sulfure qui est dissous dans l'acide nitrique, le bismuth est alors dosé par l'EDTA; le chrome est dosé par réaction d'oxydo-réduction avec le sel de Mohr. Les résultats obtenus sont en parfait accord avec la formule AgBi $(CrO_4)_2$:

calculé %, Ag 19,66; Bi 38,08; CrO_4 42,26; trouvé %, Ag 19,74; Bi 37,97; CrO_4 42,10.

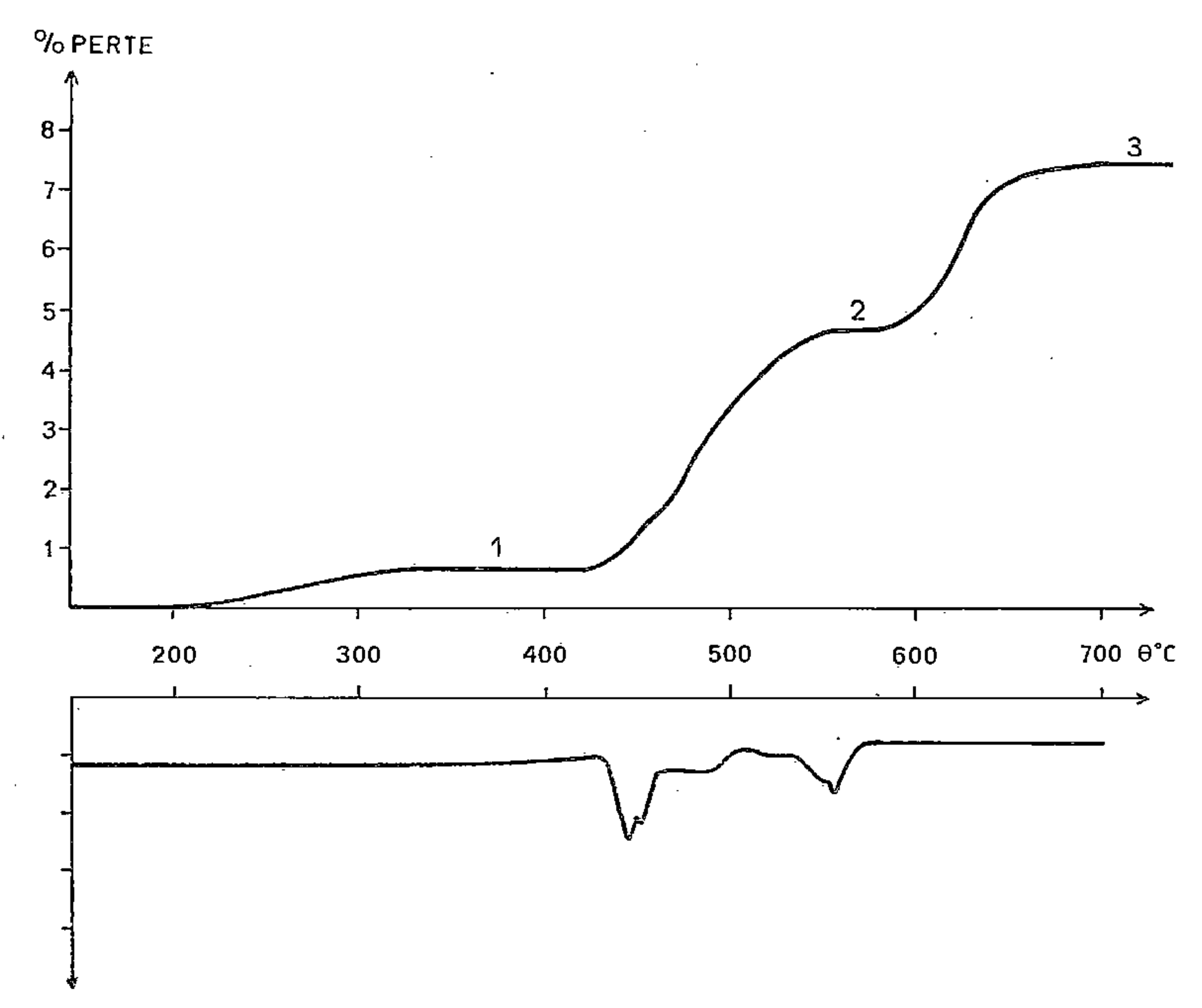
Des monocristaux de AgBi $(CrO_4)_2$ ont été préparés en utilisant la variation de la solubilité de ce composé, dans une solution concentrée de CrO_3, entre 200°C et la température ambiante. On introduit dans un tube 0,1 g du chromate double et 10 cm^3 d'une solution saturée de CrO_3, le tube est scellé et placé pendant 1 h environ dans une étuve à 200°C, on interrompt alors le chauffage et on laisse refroidir le tube dans l'étuve.

Les monocristaux de $AgBi(CrO_4)_2$ sont de couleur rouge foncé et se présentent sous la forme de bipyramides à section carrée de 3/10 de millimètre de longueur et 1/10 de millimètre de largeur à la base.

L'étude de la maille réalisée à l'aide des techniques habituelles montre que celle-ci est quadratique. Les paramètres, affinés à partir du diagramme de Debye-Scherrer par une méthode des moindres carrés, ont pour valeurs :

$$a = 5{,}095\ \text{Å}\ (0{,}004);\ c = 11{,}858\ \text{Å}\ (0{,}014).$$

L'allongement du cristal est dirigé suivant l'axe $\vec{c}$. La comparaison entre la densité mesurée : 5,79 et la densité calculée : 5,92 impose deux groupements formulaires par maille.



La courbe supérieure représente la perte de masse en fonction de la température.
La courbe inférieure est la courbe d'analyse thermique différentielle.

L'étude des extinctions systématiques des taches sur les différents diffractogrammes permet de conclure aux règles d'existence suivantes :

$$h\ k\ l,\ h+k+l=2n;\ 0\ 0\ l,\ l=4n;\ h\ k\ 0,\ h,\ (k)=2n.$$

Ces conditions sont caractéristiques du groupe spatial centrosymétrique $I\,4_{1/a}$, qui est celui de la scheelite $CaWO_4$.

A notre connaissance un seul chromate a été trouvé isotype de la scheelite : la variété haute pression du chromate de cadmium $CdCrO_4$ [3]. Par contre un grand nombre de molybdates et de tungstates appartiennent à ce type structural. Dans un but de comparaison avec $AgBi(CrO_4)_2$ ce sont les composés de formule $M^I M^{III} (XO_4)_2$ qui présentent le plus d'intérêt. Il existe un grand nombre de ces composés ([4] à [6]) puisqu'on peut avoir : X = Mo, W; $M^I = Li^+$, Na^+, K^+, Rb^+, Ag^+, Tl^+; M^{3+} = Terre rare, Bi^{3+}. Au point de vue structural certaines de ces phases sont isotypes de la scheelite, la structure des autres en dérive directement.

Dans les structures dérivant de la Scheelite, il existe un ordre des cations M^I et M^{III} provoquant un abaissement de la symétrie. Il semble admis que dans tous les composés possédant une symétrie quaternaire les cations M^I et M^{III} soient désordonnés. Il existe pourtant

a priori une possibilité d'ordre avec conservation de la symétrie quaternaire, le groupe d'espace serait alors $I\bar{4}$. Par rapport à la structure Scheelite, l'apparition d'un ordre doit se traduire par la présence de taches de surstructure. Sur les clichés de $AgBi(CrO_4)_2$, aucune tache de ce type n'a été observée, mais il est possible que ces taches soient d'intensité trop faible pour être observées.

La détermination de la structure de $AgBi(CrO_4)_2$ fait actuellement l'objet d'une étude par diffraction de neutrons. La diffraction des neutrons est en effet plus appropriée à cette étude que la diffraction des rayons X, compte tenu de la présence d'atomes très lourds : bismuth et argent voisinant avec des atomes d'oxygène.

La thermolyse de $AgBi(CrO_4)_2$ a été effectuée sous oxygène à la pression atmosphérique à la vitesse de chauffe de 300°C par heure. Le thermogramme obtenu est représenté sur la figure jointe qui reproduit également la courbe d'analyse thermique différentielle, ces courbes mettent en évidence la complexité de la dégradation thermique de $AgBi(CrO_4)_2$.

Le thermogramme présente essentiellement trois paliers correspondant à des pertes de masses de 0,88, 4,68 et 7,28 % respectivement. Des diagrammes de Debye-Scherrer ont été réalisés sur les échantillons correspondant aux paliers 1, 2 et 3. Ces diagrammes montrent qu'il n'apparaît pas d'argent métallique avant la fusion qui intervient à 790°C avec attaque du creuset. La perte d'oxygène correspond donc à une diminution du degré d'oxydation du chrome. On peut calculer les pertes de masse correspondant aux degrés d'oxydation V, IV et III du chrome, on obtient respectivement : 2,91, 5,83 et 8,74 %.

La perte de masse au palier 1 correspond à un degré d'oxydation moyen du chrome légèrement inférieur à VI : 5,70. Le diagramme de Debye-Scherrer ne présente aucune différence mesurable par rapport à celui du produit de départ, le solide est très bien cristallisé, il n'apparaît aucune phase parasite. Un grand nombre d'essais ont été réalisés, montrant la très bonne reproductibilité de ce premier palier.

La perte de masse au palier 2 correspond à un degré d'oxydation moyen du chrome compris entre V et IV. Il n'a pas été possible d'identifier le ou les composés formés, la présence d'au moins un composé nouveau est probable d'après le diagramme de Debye-Scherrer.

La perte de masse au palier 3 correspond à un degré d'oxydation moyen du chrome exactement égal à 3,5. Le diagramme de Debye-Scherrer a permis d'identifier le composé $AgCrO_2$ où le chrome est au degré d'oxydation III. La stœchiométrie $AgBiCr_2O_8$ permet de supposer, à côté de $AgCrO_2$, la présence d'un composé contenant un chrome pour un bismuth où le degré d'oxydation moyen du chrome est IV. Il n'a pas été possible de trouver des données correspondant à un tel composé.

Pour préciser les résultats obtenus, la thermolyse de $BiOHCrO_4$ a été effectuée à 700°C. La stœchiométrie de $BiOHCrO_4$ impose un chrome pour un bismuth, la perte de masse observée : 7,19 % est en accord avec la perte calculée : 7,31 %, dans l'hypothèse où le chrome est en moyenne au degré d'oxydation IV. Dans ce calcul on tient compte bien entendu de la perte d'une demi mole d'eau par mole d'hydroxychromate. Un diagramme de Debye-Scherrer du produit de la thermolyse a été établi. Toutes les raies de diffraction de l'échantillon du palier 3 précédent, non attribuables à $AgCrO_2$, sont attribuables au produit de la thermolyse de $BiOHCrO_4$. Des études ultérieures seront nécessaires pour déterminer la nature exacte du produit formé qui est peut-être $Bi_2Cr_2O_7$.

La « Société des Accumulateurs fixes et de Traction » a participé au financement de ce travail.

(*) Remise le 2 mai 1979 et acceptée, après révision, le 18 juin 1979.

[1] A. Lecerf, Brevet français, n° 77 31 272, 1977.
[2] B. Aurivillius et A. Löwenhielm, *Acta Chem. Scand.*, 18, 1964, p. 1937.
[3] O. Muller, F. Dachille, W. B. White et R. Roy, *Inorg. Chem.*, 9, 1970, p. 410.
[4] O. Muller et R. Roy, *The Major Ternary Structural Families*, Springer-Verlag, 1974.
[5] P. V. Klevtsov et R. F. Klevstova, *Zh. Strukt. Khim.*, 18, 1977, p. 419.
[6] A. A. Maier, M. V. Provotorov et V. A. Balashov, *Rus. Chem. Rev.*, 42, 1973, p. 822.

Laboratoire de Cristallochimie minérale,
Institut national des Sciences appliquées, B.P. n° 14 A, 35031 *Rennes Cedex.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de composés d'insertion du graphite avec le chlorure de nickel.* Note (*) de **Jacques Gaultier, Christian Hauw, Jean-Marie Masson, Jean-Claude Rouillon** et **Serge Flandrois**, transmise par Adolphe Pacault.

La structure cristalline de composés du second stade de formule $C_{11,3}$ $NiCl_{2,13}$ est étudiée. L'espèce insérée entre les plans de carbone forme des ilots d'environ 90 Å de diamètre, ce qui explique la valeur des coefficients stoechiométriques déterminés par l'analyse chimique.

The structure of $C_{11,3}$ $NiCl_{2,13}$ has been investigated by single crystal X-Ray diffraction methods. The species inserted between carbon layers forms islands of probable diameter 80-90 Å, which explains the stoichiometric coefficients of the formula.

I. INTRODUCTION. — Le cristal de graphite est constitué de feuillets faiblement liés entre lesquels peuvent s'insérer, dans des conditions expérimentales appropriées, un grand nombre d'atomes ou de molécules. En raison de l'intérêt suscité par les composés d'insertion, on assiste actuellement à un important renouveau d'activité dans ce domaine. Cependant peu de structures cristallines ont été encore déterminées et particulièrement lorsque l'intercalaire est un halogénure métallique. Cette sous-classe de composés d'insertion est très nombreuse, puisque plus de cinquante halogénures ont pu être insérés dans le graphite naturel [1]; mais seules les structures des composés graphite-$FeCl_3$ [2], graphite $MoCl_5$ [3] et, récemment, graphite $CrCl_3$ [4] ont été étudiées de manière approfondie par diffraction des rayons X et des électrons.

En outre certains problèmes sont encore à résoudre. Par exemple l'insertion des chlorures métalliques ne peut se faire qu'en présence de chlore gazeux. Le rôle du chlore est encore mystérieux; mais on sait qu'il participe en partie à la réaction, puisque les analyses du composé d'insertion indiquent toujours un léger excès de chlore par rapport à la stoechiométrie du chlorure à l'état libre.

L'objet de ce mémoire est de présenter des résultats structuraux concernant les composés d'insertion graphite-$NiCl_2$, qui jettent une lumière nouvelle sur le mécanisme d'insertion et particulièrement sur le rôle du chlore gazeux.

II. PRÉPARATION DES COMPOSÉS D'INSERTION ET MÉTHODE D'ANALYSE STRUCTURALE. — L'insertion du chlorure de nickel dans le graphite a été signalée pour la première fois par Stumpp et Werner [5], qui ont obtenu un composé du second stade [6] en chauffant à 500°C pendant plusieurs jours en tube scellé sous atmosphère de chlore un mélange de poudres de graphite et de $NiCl_2$. Nous avons repris cette préparation en modifiant quelque peu le mode opératoire : le tube laboratoire contenant le mélange de graphite (graphite naturel de Madagascar en paillettes) et le chlorure de nickel anhydre était relié à un manomètre permettant de mesurer la pression de chlore au cours de l'insertion.

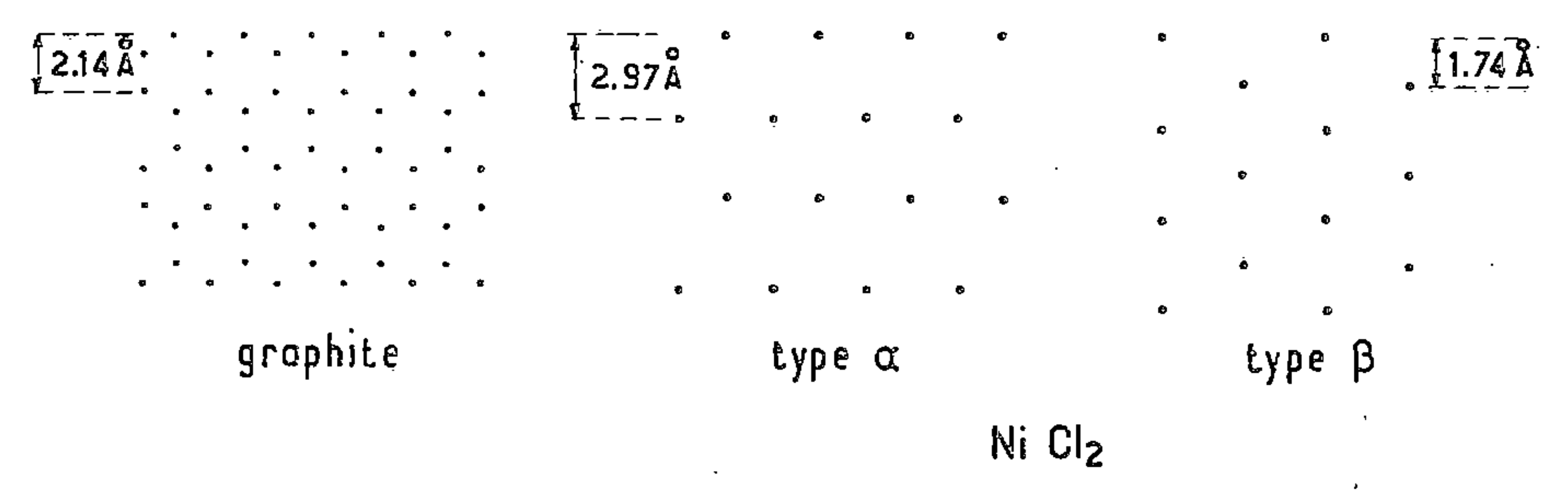
Les détails de ces expériences seront publiés ailleurs. Les principaux résultats sont les suivants. Il existe une pression seuil de chlore, égale à 600 mm de mercure, en-dessous de laquelle l'insertion ne se produit pas. L'analyse chimique montre que le composé d'insertion le plus riche, obtenu entre 490 et 700°C, a pour formule brute $C_{11,3\pm0,1}$ $NiCl_{2,13\pm0,05}$: comme cela est observé dans le cas d'autres chlorures insérés, le rapport atomique Cl/Ni est supérieur à celui du chlorure à l'état libre. Par ailleurs la pression de chlore diminue continuement tout au long de l'insertion et la variation totale de pression correspond précisément à l'excès de chlore détecté par l'analyse : le chlore participe donc à la réaction. Enfin il est peu probable

que le chlore en excès soit présent dans le graphite sous forme moléculaire car la même expérience conduite avec le graphite seul ne montre aucune réaction du chlore sur le graphite.

Ayant ainsi précisé les conditions d'insertion, nous avons choisi pour l'étude structurale trois paillettes monocristallines de graphite de Madagascar qui avaient une forme hexagonale d'environ 0,5 mm de diamètre et 0,1 mm d'épaisseur. Des clichés de Weissenberg de ces paillettes ont été pris en utilisant la radiation K_α du cuivre, et pour chacune d'elles à trois reprises : avant insertion de $NiCl_2$, après insertion incomplète et après insertion totale.

III. Résultats. — L'examen radiocristallographique des trois échantillons a donné les mêmes résultats :

1° Au cours de l'insertion apparaît progressivement une structure dont le paramètre de maille $c=12,67$ Å vient se substituer au paramètre du graphite (3,35 Å). Il n'y a donc pas passage par différents stades : le chlorure de nickel s'insère en formant directement un composé du second stade.



Orientation relative des sous-réseaux de graphite et de $NiCl_2$ (seule une couche d'atomes de nickel est représentée). Au début de l'insertion il existe deux possibilités α et β pour le nickel, correspondant à une rotation de 30° l'une par rapport à l'autre.

La distance entre deux couches de carbone encadrant une couche de $NiCl_2$ est égale à 9,32 Å. Il faut noter que cette distance est du même ordre que celles que l'on observe pour la plupart des chlorures métalliques insérés (entre 9,3 et 9,8 Å). On en déduit que la structure de la couche insérée doit être la même. Les études du composé graphite-$FeCl_3$ ont montré que cette structure est semblable à celle observée dans l'halogénure à l'état libre : chaque feuillet comprend un plan d'atomes de métal disposé suivant un réseau hexagonal, encadré de deux plans d'atomes de chlore également disposés suivant des réseaux hexagonaux. L'atome de métal se trouve au centre d'une cavité octaédrique formée par les atomes de chlore.

2° L'analyse des réflexions (h k 0) montre que l'insertion ne détruit pas la cohérence entre les plans de carbone. En pénétrant dans le graphite, le chlorure de nickel écarte les plans graphitiques sans perturber totalement leur disposition relative. On peut estimer la longueur de cohérence suivant l'axe c à environ 100 Å.

3° Par contre un désordre important existe entre les couches successives de chlorure inséré. Ce désordre se reflète par l'apparition sur les clichés de Weissenberg de rangées diffuses parallèles à l'axe c^* du réseau réciproque.

Il n'est pas possible de positionner les molécules de chlorure de nickel par rapport aux atomes de carbone. Cependant l'examen des clichés fournit l'orientation relative des deux sous-réseaux. En fait on s'aperçoit qu'au début de l'insertion il existe deux orientations possibles du sous-réseau de chlorure de nickel par rapport au sous-réseau de carbone. Ces deux orientations α et β (voir *fig.*) correspondent à une rotation de 30° l'une par rapport à

l'autre. A la fin de l'insertion le mode β a disparu : tous les feuillets de chlorure de nickel présentent une même orientation par rapport au réseau graphitique. On en déduit que le désordre entre couches successives insérées est un désordre de translation.

A partir des deux distances réticulaires mesurables, respectivement 2,97 et 1,74 Å, on calcule que la distance entre atomes de nickel dans la couche insérée est égale à 3,48 Å, distance très voisine de celle observée dans le chlorure de nickel à l'état libre : 3,54 Å.

IV. Discussion. — Une première remarque doit être faite concernant les valeurs des paramètres a des couches insérées et des plans graphitiques. Ces valeurs, respectivement 3,48 et 2,46 Å, montrent que les deux sous-réseaux sont incommensurables :il ne peut y avoir épitaxie. Il n'est donc pas étonnant qu'un désordre de translation existe entre couches successives insérées.

En second lieu, si l'on calcule la surface occupée dans le plan des couches par un atome de nickel (10,48 $Å^2$) et par un atome de carbone (2,64 $Å^2$), on s'aperçoit qu'il existe entre ces surfaces un rapport égal exactement à quatre. Ceci signifie que le composé du premier stade devrait avoir pour formule $C_4\ NiCl_2$ et celui du second stade $C_8\ NiCl_2$ au lieu de $C_{11,3}$. Il est donc nécessaire d'admettre que les couches insérées ne sont pas complètes, le taux de remplissage étant égal à 0,71.

L'idée la plus simple pour rendre compte de ce remplissage partiel est de supposer que le chlorure de nickel se trouve sous forme d'ilôts. Les atomes de chlore en bordure de ces ilôts peuvent alors expliquer l'excès de chlore détecté par l'analyse. On calcule aisément qu'un rapport atomique Cl/Ni=2,13 est obtenu pour des ilôts d'environ 90 Å de diamètre. Or l'examen des clichés de Weissenberg montre que les rangées de diffusion correspondant au chlorure de nickel sont modulées en intensité : leur largeur et leur étendue permettent d'estimer que la dimension de cohérence du chlorure de nickel est de cet ordre de grandeur.

Le mécanisme d'insertion ferait donc intervenir la formation d'ilôts de chlorure de nickel de 90 Å de diamètre puis la diffusion de ces ilôts entre les plans graphitiques. Cela nécessite une légère oxydation du nickel par le chlore, qui pourrait être suivie d'une réduction équivalente à l'intérieur du graphite par un transfert de charge du carbone vers le nickel. Il est d'ailleurs remarquable que, pour un même élément lié à l'oxygène ou à un halogène, l'aptitude à l'insertion croît avec le degré d'oxydation [7].

En conclusion, nous proposons que l'excès de chlore observé dans les chlorures métalliques insérés est dû à la structure en ilôts des couches de chlorures.

(*) Remise le 2 juillet 1979.

[1] E. Stumpp, *Mat. Sc. Eng.*, 31, 1977, p. 53.
[2] J. M. Cowley et J. A. Ibers, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 421.
[3] A. W. S. Johnson, *Acta Cryst.*, 23, 1967, p. 770.
[4] R. Vangelisti et A. Herold, *Carbon*, 14, 1976, p. 333.
[5] E. Stumpp et F. Werner, *Carbon*, 4, 1966, p. 538.
[6] Le stade d'un composé d'insertion du graphite est défini comme le nombre de feuillets graphitiques séparant deux couches successives du composé inséré.
[7] A. Herold, *Mat. Sc. Eng.*, 31, 1977, p. 1.

J. G. et C. H. : *Laboratoire de Cristallographie, Université de Bordeaux-I,* 351, *Cours de la Libération,* 33405 *Talence;*
J. M. M., J. C. R. et S. F. : *Centre de Recherche Paul-Pascal, Université de Bordeaux-I,* 33405 *Talence.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Origine et maintien du pouvoir rotatoire sur la terre : augmentation de la pureté optique par réactions sélectives incomplètes.* Note (*) de **Philippe Briaucourt** et **Alain Horeau,** Membre de l'Académie.

Si on fait réagir dans une réaction d'estérification ménagée le chlorure dextrogyre de l'acide α-phénylbutyrique et le mésitylisopropyl carbinol lévogyre d'une pureté optique égale, les deux partenaires résiduels ont une nouvelle pureté optique plus grande. Les auteurs ont ainsi, par estérifications successives, pu passer d'une pureté optique de 0,1 % à des puretés optiques d'environ 98 %.

If optically active (d) α-phenylbutyric chloride reacts on optically active (l) mesitylisopropylcarbinol in an incomplete reaction, the two unreacted products have an optical purity higher than the initial optical purities. By successive esterifications it is possible, starting from an optical purity of 0.1 % *to obtain an optical purity of* 98 %.

On sait que si, au laboratoire, on transforme une substance symétrique en une substance chirale, les deux énantiomères sont formés en quantités égales, alors que les produits chiraux fournis par la nature sont composés d'énantiomères presque toujours exempts de leurs antipodes; ils sont par conséquent doués de pouvoir rotatoire, propriété caractéristique de leur origine vivante. Ce fait est encore mal expliqué, malgré de nombreuses hypothèses.

Cependant Kuhn [1], puis récemment Kagan [2], ont montré que la lumière polarisée circulairement peut, par destruction préférentielle d'un des énantiomères qui composent un racémique, provoquer l'apparition d'un pouvoir rotatoire.

Or la lumière polarisée circulaire existe et a certainement existé à l'époque prébiotique.

Depuis la découverte de Lee et Yang et l'expérience de Wu, on sait que les électrons issus de substances radioactives sont polarisés et que le choc avec la matière fournit de la lumière polarisée circulairement : il y a là une dissymétrie fondamentale dans la nature qui est, peut-être, à l'origine de l'existence du pouvoir rotatoire sur la terre; mais cette hypothèse n'a jamais reçu de confirmation expérimentale certaine. Cependant récemment Bonner [3] a utilisé un appareil spécial qui lui permet d'irradier des échantillons de leucine racémique avec des électrons polarisés longitudinalement soit « parallèles » soit « antiparallèles » et obtenu ainsi un léger excès de D leucine ou de L leucine. Bien que les excès énantiomériques soient faibles, par exemple 50,4 et $49{,}6 \pm 0{,}12$ et 49,3 et $50{,}7 \pm 0{,}2$, l'expérience paraît concluante. Il est cependant impossible de dire si l'effet observé est dû aux électrons polarisés eux-mêmes, ou à la lumière polarisée circulairement qu'ils induisent (Bremsstrahlung).

S'il est raisonnable d'admettre qu'en un ou plusieurs points du globe, il a pu se produire un excès d'un énantiomère sur son antipode, cet excès doit être très faible, compte tenu de la faible ellipticité de la lumière polarisée. Comment expliquer alors la présence, dans les tissus vivants, de produits possédant une pureté optique de 100 %.

Dans cette Note nous exposons nos résultats, basés sur le phénomène « d'induction asymétrique » qui apportent des éléments de réponse à cette question. Considérons un racémique *d*, *l* qui réagit sur un autre racémique D, L; il se forme deux nouveaux produits diastéréoisomères racémiques *d* D, *l* L et *d*L, *l* D qui peuvent être en quantités inégales; cette inégalité est la conséquence de la différence des constantes de vitesse k_1 qui caractérise d'une part la réaction de *d* sur D (ou de *l* sur L) et k_2 la constante de vitesse qui caractérise d'autre part la réaction de *d* sur L (ou de *l* sur D); le rapport $K = k_1/k_2$ est précisément mesuré par le rapport des entités *d* D, *l* L et *d*L, *l* D, entités distinctes et dont les quantités relatives sont mesurables, par exemple par CPV ou RMN. Supposons que K soit très grand, pratiquement infini, ce qui voudrait dire que *d* ne réagit que sur D (ou sur L, mais nous choisissons

arbitrairement D) et *l* ne réagit par conséquent que sur L. Dans cette supposition, considérons 100 molécules d'un chlorure d'acide dextrogyre R_dCOCl de pureté optique 20 % [on sait que si p est la pureté optique d'un produit dextrogyre sur 100 molécules, il y a $(100+p)/2$ de *d* et $(100-p)/2$ de *l*] qui réagit sur 100 molécules d'un alcool lévogyre ROH également de pureté optique 20 %.

$$\underset{60}{R_dCOCl} + \underset{40}{R_dOH} \overset{k_1}{\rightarrow} \underset{40}{R_dCOOR_D} + \underset{20}{R_dCOCl}$$

$$\underset{40}{R_lCOCL} + \underset{60}{R_LOH} \overset{k_1}{\rightarrow} \underset{40}{R_lCOOR_L} + \underset{20}{R_LOH}$$

Schéma

Le nombre de molécules des quatre isomères est indiqué dans le schéma. On voit que l'estérification s'arrêtera quand 80 molécules d'esters seront formés (40 + 40) il restera alors 20 molécules de R_dCOCl hydrolysables en acide R_dCOOH facilement séparable de l'alcool R_LOH, dont il subsistera également 20 molécules. Ces deux produits seront *optiquement purs*.

En pratique ce cas idéal ne se présente pas et on ne peut éviter que R_dCOCl ne réagisse sur R_lOH et R_lCOCl sur R_DOH; il conviendra donc de stopper la réaction après une estérification suffisante, par addition d'eau; on peut espérer que si K est suffisamment grand, les puretés optiques de l'alcool et du chlorure d'acide seront nettement supérieures à celles de départ; l'expérience a confirmé cet espoir.

TABLEAU

Augmentation progressive de la pureté optique par estérifications ménagées successives

	Puretés optiques de départ (%)		Rdt. d'estérification (%)	Puretés optiques des produits résiduels (%)	
	Carbinol	Chlorure d'acide		Carbinol	Acide
1	0,083	0,085	81	0,2	0,2
2	0,19	0,19	86	–	0,63
3	0,375	0,375	87	–	1,45
4	0,75	0,75	87	–	2,54
5	1,5	1,5	88	–	4,5
6	3	3	78	–	7,27
7	4,78	4,75	95,1	15,0	15,2
8	11,0	11,3	87,0	–	34,4
9	19,4	20,0	80,0	56,4	57,7
10	47,8	50,7	75,6	83,8	83,1
11	77,8	78,4	77,1	96,4	91,8
12	92,4	92,4	85,2	97,7	97,7

Nous avons cherché des partenaires donnant une bonne « induction asymétrique »; le dédoublement cinétique de l'acide α-phénylbutyrique par les alcools chiraux (méthode de

dédoublement cinétique appliquée à la détermination de la configuration absolue [4]) a guidé notre choix vers le chlorure dextrogyre de l'acide α-phénylbutyrique

$$C_6H_5-CH(C_2H_5)COCl$$

et le mésitylisopropyl carbinol lévogyre

$$C_6H_2(CH_3)_3-CHOH-CH(CH_3)_2.$$

En effet ici le rapport K est de 6,5. (Il est très supérieur pour l'anhydride, mais on ne peut l'utiliser en raison de l'acide libre qui se forme en même temps que l'ester et qui perturbe le phénomène.)

Dans le tableau, nous retrouvons (exp. n° 9) les conditions initiales décrites dans le schéma, où les deux partenaires ont une pureté voisine de 20 %; cette pureté optique devient après une estérification, dont le taux est 80 %, de 57 % environ pour l'acide isolé et l'alcool. Dans les 12 expériences rassemblées dans ce tableau on voit dans les deux colonnes verticales de gauche les puretés optiques initiales et dans les deux colonnes verticales de droite, les nouvelles puretés optiques obtenues; celles-ci sont sensiblement égales entre elles dans les six cas où elles ont été mesurées toutes les deux (dans les autres cas nous n'avons pas mesuré l'activité optique de l'alcool qu'il faut séparer par chromatographie de l'ester alors que la séparation de l'acide est très facile); dans la colonne du milieu figure le taux d'estérification. On remarque que 1) dans tous les cas la pureté optique augmente; 2) dans chaque colonne horizontale la pureté optique des produits de départ figurant à gauche est toujours inférieure à celle qui figure dans la colonne horizontale supérieure à droite.

Ainsi à partir d'une pureté optique inférieure à un pour mille, on peut atteindre en phase homogène (par des estérifications successives et limitées) des puretés optiques voisines du maximum. Évidemment cette exaltation du pouvoir rotatoire se fait avec une très grande perte de substance; mais dans un système « ouvert » comme ceux qui caractérisent des êtres vivants on peut comprendre l'apparition et le maintien de l'activité optique par élimination des racémiques.

Plusieurs « modèles théoriques » ont été imaginés, notamment par Frank [5], Seelig [6] et Decker [7].

Dans ces modèles « ouverts » est introduite d'une manière continue une substance chirale contenant un très petit excès d'un énantiomère, tandis que du racémique produit dans la réaction est éliminé. La pureté optique doit croître indéfiniment. Ces conceptions, purement spéculatives, n'ont jamais reçu de confirmations expérimentales.

(*) Remise le 2 juillet 1979.

[1] W. Kuhn et E. Braun, *Naturwiss.*, 17, 1929, p. 227 et W. Kuhn et E. Knopf, *Naturwiss.*, 18, 1930, p. 183.
[2] G. Balavoine, A. Moradpour et H. B. Kagan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 5152.
[3] A. Bonner, M. A. van Dort et M. R. Yearian, *Nature*, 258, 1975, p. 419.
[4] A. Horeau, *Tetrahedron Lett.*, 1961, p. 506; et mise au point : *Stereochemistry*, Georj Thieme Publishers Stuttgart, 3, 1977, p. 52 à 94.
[5] F. G. Franck, *Biochim. Biophys. Acta.*, 17, 1953, p. 459.
[6] F. F. Seelig, *J. Theor. Biol.*, 31, 1971, p. 355.
[7] P. Decker, *Nature New Biology*, 241, 1973, p. 72.

Laboratoire de Chimie organique des Hormones,
Collège de France, 11, place Marcellin-Berthelot, 75005 Paris.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la déshydratation-transposition de diaryl-2.2 indanediols-1.3.* Note (*) de **Pierre Touron** et **Bernard Laude**, présentée par Henri Normant.

La déshydratation acido-catalysée de diaryl-2.2 indanediols-1.3 conduit après transposition de l'un ou de l'autre des groupes aryle à diverses diaryl-2.3 indanones-1.

Acidic dehydration of 2,2-diaryl 1,3-indanediols leads with transposition of either of the aryl groups to diverse 2,3-diaryl 1-indanones.

Dans le cadre d'un travail portant sur la réactivité de la ninhydrine avec diverses substances aromatiques, nous avons préparé les produits résultant de la condensation de deux molécules d'hydrocarbure aromatique avec une de ninhydrine. Seul le produit obtenu avec le benzène avait été antérieurement décrit [1].

Nous avons préparé :

— d'une part les produits **1** *a* à **1** *f* par condensation directe de deux molécules d'un hydrocarbure avec une molécule de ninhydrine par chauffage à 80°C des réactifs dissous dans une solution acétique de chlorure de zinc à 50 %;

— d'autre part les produits **1** *g et* **1** *h* où les deux groupes aryle sont différents, la condensation étant effectuée en deux étapes (fixation d'un groupe diméthyl-2.4 phényle en milieu acide acétique-chlorure de zinc puis condensation d'une deuxième molécule d'hydrocarbure en milieu acide sulfurique concentré à 0°C).

O
Ar
Ar'
O
1

Indanediones-1.3

Composé	Ar	Ar'	F (°C)	Rdt(%)
1 *a*........	Phényle	Phényle	117	70
1 *b*........	*p*-tolyte	*p*-tolyle	135	60
1 *c*........	Diméthyl-3.4 Phényle	Diméthyl-3.4 Phényle	187	72
1 *d*........	Diméthyl-2.4 Phényle	Diméthyl-2.4 Phényle	149	51
1 *e*........	Diméthyl-2.5 Phényle	Diméthyl-2.5 Phényle	199	50
1 *f*........	Triméthyl-2.4.5 Phényle	Triméthyl-2.4.5 Phényle	113	30
1 *g*........	Phényle	Diméthyl-2.4 Phényle	136	25
1 *h*........	*p*-tolyle	Diméthyl-2.4 Phényle	166	35

Les composés **1** soumis à l'action du tétrahydruroaluminate de lithium conduisent aux indanediols-1.3 **2**. Nous n'avons pas procédé à la séparation du mélange des différents stéréo-isomères susceptibles de se former.

Les indanediols 2 traités par un déshydratant acide (soit le mélange sulfoacétique, soit l'acide polyphosphorique) perdent une molécule d'eau en donnant des composés que nous avons identifiés comme étant des diaryl-2.3 indanones-1 de type 3. Ainsi dans le cas du composé 2 *a* où Ar = Ar ′ = phényle, le produit obtenu est identique à la diphényl-2.3 indanone-1 décrite par Spassov et Mondeshka [2]. Cette réaction s'explique aisément en faisant appel à une transposition 1.2 acido-catalysée d'un groupe aryle. Les diaryl-2.3 indanones-1 3 obtenues ont toutes une structure *trans* comme en témoigne leur spectre de RMN protonique : d'une part, la constante de couplage $J_{H^2H^3} = 4,7$ à 5 Hz est caractéristique d'une structure *trans* et de plus le blindage observé pour chacun de ces protons confirme cette attribution.

(2 *a* à 2 *c*) (3 *a* à 3 *c*)

Diaryl-2.3 *indanones* trans 3

Composés	Ar	F (°C)
3 *a*	Phényle	98
3 *b*	*p*-tolyle	117
3 *c*	Diméthyl-3.4 phényle	101

Chacun des diaryl-2.2 indane diols-1.3 2 *g* et 2 *h* dissymétriques (Ar ≠ Ar ′) peuvent conduire à deux diaryl-2.3 indanones *trans* isomères 3 et 3′. Il était intéressant de comparer l'aptitude migratrice de chaque groupe aryle. Dans ce but, nous avons effectué dans chaque cas, la synthèse univoque de l'un des isomères attendus 3.

(2 *g*) (3 *g*) (3′ *g*)
(2 *h*) (3 *h*) (3′ *h*)

On prépare les diaryl-2.3 indénones 4 correspondantes selon Allen et coll. [3]. Ces indénones sont ensuite soumises à une hydrogénation en présence de nickel de Raney selon Spassov et Mondeshka [2]. Alors que ces auteurs obtiennent directement l'isomère *trans* de la diaryl-2.3 indanone, nous avons réussi en modifiant légèrement les conditions opératoires (emploi du benzène comme solvant à la place du mélange éther-méthanol) à isoler l'isomère *cis* de la diaryl-2.3 indanone. La transformation du dérivé *cis* en son isomère *trans* peut être suivie par RMN protonique et elle est notablement accélérée par une trace d'acide ou de base.

4 $\xrightarrow{H_2}$ (3 *Cis*) ⟶ (3 *Trans*)

Les deux derniers composés 3 *g* et 3 *h trans* ont permis l'identification de l'un des produits de la déshydratation-transposition des indanediols dissymétriques 2 *g* et 2 *h*.

	Diaryl-2.3 *indénones* 4					*Diaryl*-2.3 *indanones* 3 *Cis*			*Trans*		
	Ar	Ar '	F (°C)	Rdt (%)		δH^2 (10^{-6})	δH^3 (10^{-6})	$J_{H^2H^3}$ (Hz)	δH^2 (10^{-6})	δH^3 (10^{-6})	$J_{H^2H^3}$ (Hz)
4 *a*...	Phényle	Phényle	151	60	3 *a*...	4,40	5,07	8	3,78	4,55	4,8
4 *b*...	*p*-tolyle	*p*-tolyle	143	50	3 *b*...	4,30	4,97	8,4	3,76	4,52	5
4 *c*...	Diméthyl-3.4 Phényle	Diméthyl-3.4 Phényle	96	60	3 *c*...	4,27	4,90	8,2	3,73	4,50	4,7
4 *g*...	Phényle	Diméthyl-2.4 Phényle	109	40	3 *g*...	4,34	5,23	8	3,73	4,83	4,7
4 *h*...	*p*-tolyle	Diméthyl-2.4 Phényle	123	40	3 *h*...	4,30	5,23	8,2	3,70	4,80	4,7

La comparaison du spectre de RMN protonique du milieu brut réactionnel avec le spectre correspondant de 3 *trans* permet d'observer :

— d'une part que la transposition affecte les deux groupes aryle de l'indanediol puisqu'on relève les signaux des protons H^2 et H^3 de chacun des isomères *trans* 3 et 3 ';

— d'autre part l'examen des courbes d'intégration permet le dosage approximatif de chacun de ces deux isomères *trans* 3 et 3 '. Ainsi lorsque Ar ' = diméthyl-2.4 phényle et que l'on remplace Ar = *p*-tolyle 2 *h* par Ar = phényle 2 *g*, les proportions relatives des indanones 3/3 ' passent de 50/50 à 65/35.

Ces résultats sont en accord avec les aptitudes migratrices des restes aryle déjà signalées [4].

(*) Remise le 19 mars 1979 et acceptée, après révision, le 11 juin 1979.

[1] R. Moubasher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3.
[2] S. L. Spassov et D. M. Mondeshka, *C. R. Acad. bulg. Sc.*, 26, 1973, p. 667.
[3] C. F. M. Allen, J. W. Gates, Jr et J. A. Allan, *Organic Synthesis*, J. Wiley and Sons, New York, 27, 1947, p. 353.
[4] W. E. Bachman et J. W. Ferguson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 2081.

Laboratoire de Chimie organique 1er cycle, Faculté des Sciences et des Techniques, La Bouloie, route de Gray, 25030 *Besançon Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sulfénylation des nitriles par le soufre élémentaire en milieu basique : préparations d'α-cyanosulfures, disulfures ou dithioacétals.* Note (*) de **Évelyne Marchand, Georges Morel** et **André Foucaud,** présentée par Henri Normant.

Les carbanions en α d'un nitrile réagissent avec le soufre élémentaire, en présence de divers halogénures d'alcoyle, pour donner les composés α-cyanosulfénylés. L'utilisation d'un excès de soufre conduit soit aux disulfures dissymétriques, soit aux dithioacétals, selon la nature du nitrile et les conditions expérimentales.

α-nitrile carbanions react with elemental sulfur and numerous alkyl halides to give α-cyanosulfenylated compounds. An excess of sulfur leads to unsymmetrical disulfides or dithioketals, according to the substrat and operational conditions.

Les sulfures dissymétriques sont des intermédiaires souvent précieux en synthèse organique. Ils sont généralement obtenus à partir d'un thiol, d'un disulfure, d'un halogénure de sulfényle ou d'un autre sulfure ([1], [2]). Le soufre élémentaire est rarement utilisé, bien qu'il réagisse avec KCN pour donner KSCN [3] et avec certains composés organométalliques [4] comme le phényllithium qui conduit au thiophénol [5]. On notera aussi la préparation des α-mercapto acides par action du soufre à basse température sur les dérivés dilithiés des acides carboxyliques [6].

Les carbanions en α d'un nitrile sont sulfénylés par C_6H_5SCl [7] et par quelques disulfures ([8], [9]) et thiocyanates [10] aliphatiques et aromatiques. Ces anions sont formés *in situ,* soit par un organolithien dans le THF à $-78°$ ([7], [8]), soit dans un système biphasique à la température ambiante ([9], [10]).

Une récente publication [11] sur la monosulfénylation de quatre phénylacétonitriles **1** ($R = C_6H_5$ ou alcoyle), par S_8 puis CH_3Br ou $n\text{-}C_4H_9Cl$ [12], nous incite à présenter nos résultats sur la compétition entre les monosulfénylation, disulfénylation et alcoylation des carbanions de **1** ($R = C_6H_5$, CH_3, H) et de $n\text{-}C_3H_7CN$, lors de leur traitement par le soufre élémentaire en présence de divers agents alcoylants, éventuellement fonctionnalisés [13].

Sulfénylation des composés **1** ($R = C_6H_5$, CH_3). — La sulfénylation des phénylacétonitriles est d'autant plus facile à réaliser que le carbanion peut être préparé et sulfénylé à la température ambiante, dans un système hétérogène THF-KOH anhydre en poudre, sans catalyseur de transfert de phase [9].

A une solution du nitrile **1** dans le THF, nous ajoutons successivement un excès de potasse broyée, de la fleur de soufre, puis l'halogénure d'alcoyle R'X. Le milieu est agité pendant 3-4 h. Selon la quantité de soufre utilisée, nous pouvons obtenir, soit le monosulfure **2** avec un excellent rendement, soit un mélange de **2** et du disulfure **3** (tableau) [14]. Les nitriles alcoylés **4** et divers polysulfures R'_2S_x ($x = 2, 3, 4$) sont aussi formés en faibles quantités.

$$C_6H_5-\underset{CN}{\overset{R}{C}}-H \xrightarrow[(b)\ n/8\,S_8,\ 5\,mn;\ (c)\ R'X,\ 3\text{-}4\,h]{(a)\ KOH\text{-}THF} C_6H_5-\underset{CN}{\overset{R}{C}}-SR' + C_6H_5-\underset{CN}{\overset{R}{C}}-S-S-R' + C_6H_5-\underset{CN}{\overset{R}{C}}-R'$$

1 ($R \neq H$) **2** **3** **4**

TABLEAU

Sulfénylation par le soufre des phénylacétonitriles **1**

R	R'X	$n^{(a)}$	Rdt (%) (en produits isolés) [b] 2	3
C_6H_5......	CH_3I	1,25	65	5 (c)
		3,0	15	15 (d)
CH_3......	CH_3I	1,1	82	–
		3,0	19	60
	C_2H_5I	1,1	80	–
		3,0	38	47
	i-C_3H_7Br	1,25	37	20
		3,00	5	80
	n-C_3H_7Br	1,25	80	–
		3,00	–	78
	$CH_2=CH-CH_2Cl$	1,25	75	–
	$MeOCOCH_2Br$ (e)	1,10	60	–
		2,00	15	48
	$HC\equiv C-CH_2Br$ (e)	1,10	50 (f)	–

(a) $n/8$ est le rapport des concentrations $(S_8)/(\text{nitrile})$.

(b) Les monosulfures **2** suivants ont été décrits dans la littérature : $R=C_6H_5$, $R'=CH_3$ ([9], [11]); $R=R'=CH_3$ ([9], [11]); $R=CH_3$, $R'=C_2H_5$ ([10], [16]).

(c) 12 % de tétraphénylsuccinonitrile sont également isolés.

(d) Avant distillation : environ 20 % de **2**, 50 % de **3** et 30 % de $[(C_6H_5)_2C(CN)]_2$. Une forte quantité de disulfure est décomposée par chauffage, conduisant au tétraphénylsuccinonitrile et à Me_2S_4 par le clivage homolytique de la liaison C–S et le couplage des radicaux ainsi obtenus.

(e) Le carbanion est préparé par action du n-butyllithium, dans le THF à –78°. S_8 et R'X sont successivement ajoutés à cette solution, réchauffée vers 0°.

(f) Rdt en sulfure $C_6H_5(CH_3)C(CN)SCH=C=CH_2$.

$$\underset{(\mathbf{1},\ R=H)}{C_6H_5CH_2CN} \xrightarrow[(b)\ S_8,\ CH_3I]{(a)\ KOH\text{-}THF} \underset{\mathbf{2}}{C_6H_5-C(CH_3)(CN)-SCH_3} + \underset{\mathbf{3}}{C_6H_5-C(CH_3)(CN)-SSCH_3} + \underset{\mathbf{4}}{C_6H_5-C(CH_3)(CN)-CH_3} + \underset{\mathbf{5}}{C_6H_5-C(SCH_3)(CN)-SCH_3}$$

		2	3	4	5	
$n/8\ S_8$ (5 mn) puis $3CH_3I$ (3 h)	$n=1,0$......	60	–	15	5	Rdt (%)
	$n=2,5$......	5	–	–	40	
$3CH_3I$ (5mn) puis $n/8\ S_8$ (3 h)	$n=1,0$......	60	–	15	–	
	$n=2,5$......	30	35	10	–	

Sulfénylation du phénylacétonitrile (dans le système KOH-THF). — Lorsque le soufre est ajouté avant l'halogénure d'alcoyle (CH_3I), une grande partie de $C_6H_5CH_2CN$ est plus rapidement sulfénylée qu'alcoylée; en présence d'un excès de S_8, on obtient le dithioacétal **5**; en l'absence d'un excès de soufre, les intermédiaires monosulfénylé et monométhylé sont surtout alcoylés et donnent les composés **2** et **4**.

Lorsque CH_3I est ajouté avant le soufre, une quantité importante de $C_6H_5CH_2CN$ est plus rapidement méthylée que sulfénylée. Par suite, la réaction conduit principalement aux composés **2**, **3** et **4**, en proportions variables selon l'excès de soufre utilisé.

Il faut également noter la formation du dicyanostilbène **6** (Rdt 10-30 %), de $(CH_3)_2S_3$, $(CH_3)_2S_4$ et des dimères **7** et **8** (faibles quantités).

$C_6H_5(NC)C=C(CN)C_6H_5$ — **6**

$C_6H_5-C(H)(CN)-C(CN)(H)-C_6H_5$ — **7**

$C_6H_5-C(SCH_3)(CN)-C(CN)(SCH_3)-C_6H_5$. — **8**

Lorsque l'agent alcoylant est le dibromo-1.3 propane, la réaction conduit au dithioacétal **9** quelles que soient les conditions utilisées (Rdt 60 % par rapport au soufre, $n = 1$) :

9 : C_6H_5, NC, S, S (cycle) — **10** : C_2H_5, NC, SCH_3, SCH_3 — **11** : C_2H_5, NC, S, S (cycle)

Sulfénylation du butyronitrile. — n-C_3H_7CN est déprotoné par la quantité stœchiométrique de diisopropylamidure de lithium, dans le THF à −78°. Cette solution, portée à la température ambiante, réagit avec S_8 ($n = 1$), puis avec un léger excès de CH_3I ou de $Br(CH_2)_3Br$ pour donner respectivement les dithioacétals **10** (60 %) et **11** (25 %) (rendements donnés par rapport au soufre).

En conclusion, nous avons mis au point une méthode générale, pratique et économique, pour la sulfénylation ou la disulfénylation des carbanions en α d'un nitrile. L'utilisation de S_8 en présence de R ' X permet l'introduction d'un ou de deux groupes SR ', ou d'un groupe SSR ', selon le substrat et les conditions expérimentales, avec de nombreux substituants R ' aliphatiques. Un nitrile α-sulfénylé est plus vite sulfénylé pour donner un dithioacétal qu'alcoylé pour donner un monosulfure. Dans la plupart des cas, cette méthode est plus efficace que la sulfénylation par R'_2S_2 : peu de disulfures sont commercialisés; ils ne donnent pas les disulfures dissymétriques et présentent une faible réactivité lorsque R ' est aliphatique ([6], [17], [18]).

La D.G.R.S.T. nous a apporté son aide financière.

(*) Remise le 25 juin 1979.

[1] W. Tagaki, *Sulfides* dans *Organic Chemistry of Sulfur*, S. Oae éd., New York, 1977, p. 232.

[2] J. S. Malherbe, C. J. Meyer et D. F. Schneider, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1978, p. 955.

[3] P. D. Bartlett et R. E. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2513.

[4] R. Mayer *Elemental Sulfur and its Reactions* dans *Organic Chemistry of Sulfur*, S. Oae éd., New York, 1977, p. 57.

[5] H. GILMAN et L. FULLHART, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1478.

[6] D. SEEBACH et M. TESCHNER, *Chem. Ber.*, 109, 1976, p. 1601.

[7] S. J. SELIKSON et D. S. WATT, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 3029.

[8] D. N. BRATTESANI et C. H. HEATHCOCK, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 2279.

[9] E. MARCHAND, G. MOREL et A. FOUCAUD, *Synthesis*, 1978, p. 360.

[10] M. MAKOSZA et M. FEDORYNSKI, *Synthesis*, 1974, p. 274.

[11] A. JONCZYK, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 18, 1979, p. 217.

[12] Ces réactions sont effectuées dans un mélange DMSO-soude aqueuse, à 45° et en présence de $C_6H_5CH_2(C_2H_5)_3NCl$.

[13] Ce travail a été communiqué par affiche lors des journées de chimie organique, Palaiseau, septembre 1978.

[14] Toutes les réactions décrites dans cette Note sont réalisées sous azote, afin d'éviter l'oxydation des carbanions [15]. Les produits signalés ont donné des microanalyses satisfaisantes (C ± 0,3 %; S ± 0,15 %). Leurs structures sont déterminées par infrarouge, RMN et spectrométrie de masse. Leurs rendements sont toujours donnés en produit isolé après distillation sous pression réduite.

[15] S. J. SELIKSON et D. S. WATT, *J. Org. Chem.*, 40, 1975, p. 267.

[16] F. POCHAT et E. LEVAS, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 1491.

[17] B. M. TROST, T. N. SALZMANN et K. HIROI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 4887.

[18] Les anions de C_6H_5 (R) CHCN (R = C_6H_5, CH_3) ne réagissent pas avec le disulfure d'isopropyle et réagissent très lentement avec $(CH_3)_2S_2$, même en excès [9].

Groupe de Physicochimie structurale,
Équipe associée au C.N.R.S.,
Université de Rennes, campus de Beaulieu, 35042 *Rennes Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Diversité de la stéréochimie de la substitution nucléophile des chlorures du phosphore* P^{III}. Note (*) de **Wladyslaw Chodkiewicz** et **Danielle Guillerm**, présentée par Henri Normant.

La substitution du chloro-2 *t*-butyl-5 dioxaphosphorinanne-1.3.2 par des magnésiens et des alcynols se fait avec inversion de la configuration du phosphore. Pour le chloro-2 diméthyl-3.4 phényl-5 oxazaphospholanne-1.3.2, une proportion variable de rétention est observée, selon le nucléophile. Cette rétention apparente est attribuée à la participation de la forme instable du dérivé halogéné dans l'état de transition.

Substitution of 2-*chloro* 5-*t-butyl* 1,3,2-*dioxaphosphorinane by grignards and alkynols proceeds with inversion of configuration at phosphorus, while an important "retention", varying with nucleophile, is observed in the case of* 2-*chloro* 3,4-*dimethyl* 5-*phenyl*-1,3, 2-*oxasaphospholane. This apparent retention would be due to participation in the transition state of the unstable form of the chloroderivative.*

La formation de nombreux phosphites cycliques de méthyle et d'éthyle à partir de phosphochloridites [1] par substitution du chlore procède par inversion de configuration du phosphore P^{III}. Cependant des produits de rétention ont été isolés dans le cas du chloro-2 diméthyl-3.4 phényl-5 oxazaphospholanne-1.3.2 ([2] et [3]).

Afin de comprendre cette « contradiction », nous avons opposé quelques magnésiens et alcynols aux deux substrats de géométrie stabilisée : le chloro-2 *t*-butyl-5 dioxaphosphorinanne-1.3.2 ([1], [4]) et le chloro-2 diméthyl-3.4 oxazaphospholanne-1.3.2 ([2], [5]) comportant respectivement le chlore axial et le chlore *trans*.

Les produits des condensations magnésiennes, faites à —65°, sont oxydés *in situ* [6], avec rétention. Les condensations des α-alcynols conduisent, par suite d'une transposition intramoléculaire stéréospécifique [7] de l'ester intermédiaire, aux allènes correspondants. Le système allénique formé se fixe sur le phosphore en position inverse de celle de l'alcoxyle intermédiaire. Les produits sont reliés par hydrogénation catalytique à ceux résultant de la condensation magnésienne. Les résultats obtenus avec les deux substrats chlorés sont groupés respectivement dans les tableaux I et II.

La configuration des produits du tableau I est établie après examen des spectres RMN [8]. Dans cette série à un P=O axial correspond un $^{31}P < ^{31}P$ du P=O équatorial [8 *b*]. Il en résulte l'attribution pour les produits : **2**, **3** et **4**. Pour les produits **1**, **5**, **6**, **7** et **8** l'attribution de configuration est fondée [8 *b*] sur le fait que le signal des protons axiaux est déplacé à champ faible pour le P=O axial de même que celui des protons équatoriaux pour le P=O équatorial. Ceci a nécessité une irradiation du phosphore.

TABLEAU I

ℛ	n°	δ ³¹P	δH_{ax}	δH_{eq}
C_2H_5 ([a])	1 e	+ 31,75	4,45	4,21
n-C_3H_7 ([a])	2 e	+ 30,40	4,44	4,20
n-C_3H_7 ([b])	2 a	+ 27,44	4,09	4,42
n-C_4H_9 ([a])	3 e	+ 31,0	4,44	4,07
n-C_4H_9 ([b])	3 a	+ 28,15	4,07	4,43
C_6H_5	4 e	+ 16,44	4,57	4,20
C_6H_5 ([c])	4 a	+ 13,11	4,11	4,46
$CH_2=C=C-C_6H_5$	5 a	–	4,43	4,20
$CH_2=C=C-C_6H_5$ ([a])	5 e	–	4,23	4,48
$C_6H_5-CH=C=CH$	6 a	–	4,17	4,40
$C_6H_5-CH=C=C-CH_3$	7 a	–	4,13	4,39
$C_6H_5-CH=C=C-C_6H_5$	8 a	–	4,10	4,34

TABLEAU II

	cis	δH_5	trans	δH_5 ([d])
$CH_2=C=C-CH_3$	60	5,60	40	5,25
$CH_3-CH=C=CH$	65	5,75	35	5,40
t-BuCH$=C=C-CH_3$	70	5,70	30	5,35
$C_6H_5-CH=C=CH$	80	5,70	20	5,40
$CH_3-C(CH_3)=C=C-CH_3$	80	5,80	20	5,35
$C_6H_5-C(C_6H_5)=C=C-CH_3$	100	5,80	–	–
C_2H_5	65	5,70	35	5,40
n-C_4H_9	–	–	100	5,40
C_6H_5	15	5,90	85	5,60

([a]) Un faible pourcentage d'équilibration (de 5 à 10 %) peut être observé si le temps de condensation est prolongé (**1** *e*, **2** *e*, **3** *e*) ou dans le cas d'une transposition difficile (cas n° **5** *e*).

([b]) Pour ℛ$=CH_2=C=CH$ et $CH_3CH=C=CH$ l'hydrogénation catalytique (Pd/C dans MeOH) a conduit respectivement aux composés **2** *a* et **3** *a*.

([c]) Le composé **4** *a* est obtenu soit par isomérisation de **4** *e* (Cl_3CCOOH), soit par une synthèse indépendante

$$[C_6H_5PCl_2 + t\text{-BuCH}(CH_2OH)_2].$$

([d]) Les spectres de RMN des composés figurant au tableau II ont été enregistrés sur un appareil « Varian T 60 ».

En ce qui concerne les produits du tableau II il est connu [9] que le signal du proton H_5 est déplacé à champ faible lorsque ce proton est en *cis* du P=O. De plus le couplage J_{P-H} est nul pour l'isomère *trans* et égal à 5 Hz pour l'isomère *cis*.

DISCUSSION. — En série dioxaphosphorinanne toutes les substitutions procèdent par inversion. En série oxazaphospholanne, le taux de rétention apparente augmente avec les exigences stériques du nucléophile.

Un contrôle thermodynamique est exclu :

1° en série dioxaphosphorinanne, il est connu que les produits thermodynamiques ont le groupe alcoxy [1] ou alkyle [10] en position axiale alors que nos produits primaires sont équatoriaux;

2° la non-équilibration au stade ester a été vérifiée par oxydation de l'intermédiaire, à 0° par l'eau oxygénée (cas n° 3, tableau II).

Il en résulte que nos produits primaires dans les deux séries sont cinétiques et doivent provenir d'une attaque *trans* du nucléophile — toute autre attaque est impensable pour la première série. Il est connu que les dérivés halogénés de ce type sont en équilibre rapide [11]. Ainsi la forme instable de l'oxazaphospholanne (chlore en *cis*) pourrait intervenir dans l'état de transition conduisant à un produit de « rétention ».

Pour vérifier cette hypothèse nous avons oxydé le chloro-2 oxazaphospholanne par l'hydroperoxyde de terbutyle : les deux phosphochloridates sont obtenus en proportion 50/50. Il en résulte que la forme instable s'oxyde, pour des raisons stériques, plus rapidement, et l'équilibre *trans* ⇌ *cis* est déplacé de façon continue dans le substrat chloré. J. Navech et *coll.* ont émis une proposition semblable [2 *b*].

En conclusion, trois états de transition doivent être pris en considération, qui résultent d'une attaque *trans* :

Deux effets contribuent à la stéréosélectivité de la substitution : effet électronique et effet stérique. Lorsque ces effets ne se contrarient pas la stéréosélectivité est maximale. Lorsqu'ils s'opposent la forme la moins stable de l'halogénure, conduisant à l'état de transition le moins comprimé, peut contribuer largement aux résultats stéréochimiques selon l'importance de l'effet stérique.

(*) Remise le 18 juin 1979.

[1] D. Z. Denney et D. B. Denney, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1830; G. Aksnes, R. Eriksen et K. Mellingen, *Acta Chem. Scand.*, 21, 1967, p. 1028; D. Z. Denney, G. Y. Chen et D. B. Denney, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 6838; W. G. Bentrude et J. H. Hargis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 7136; P. Simpson et C. L. Bodkin, *J. Chem. Soc. (B)*, 1971, p. 1136, 1973, p. 676.

[2] (*a*) J. Ferekh, *Thèse*, Toulouse, 1971; (*b*) P. Dupin, *Thèse*, *Toulouse*, 1974.

[3] C. R. Hall et T. D. Inch, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 3645.

[4] W. G. Bentrude et J. H. Hargis, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 5365.

[5] J. Ferekh, J. F. Brazier, A. Munoz et R. Wolf, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 865.

[6] E. P. Kyba et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 4805.

[7] A. Sevin et W. Chodkiewicz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 4016 et références citées.

[8] (*a*) R. M. Lequan, M. J. Pouet et M. P. Simmonin, *Org. Magn. Reson.*, 7, 1975, p. 392; (*b*) W. G. Bentrude et J. H. Hargis, *Chem. Commun.*, 1969, p. 1113; J. P. Majoral et J. Navech, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1331 et 2609; J. A. Mosbo et J. G. Verkade, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 4659; T. D. Inch et coll., *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1974, p. 1043 et 1049; 1975, p. 1892.

[9] D. B. Cooper, J. M. Harrisson et T. D. Inch, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 2697.

[10] W. G. Bentrude, H. W. Tan et K. C. Yee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 573.

[11] B. Fontal et H. Goldwhite, *Tetrahedron*, 22, 1966, p. 3275.

Laboratoire de Recherche de Chimie organique de l'E.N.S.C.P., *E.R.A.* n° 390, 11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*, 75231 *Paris Cedex* 05.

COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

CONTENTS

VOLUME 289 — SECTION C

No. 3 — SESSION OF JULY 16th 1979

Physical Chemistry

Liquid-Solid equilibria of the binary system water-triethylamine (Te) are studied by thermal analysis increasing temperature method. Phase diagrams show two new hydrates; Te.57 aq and Te.3 aq; they undergo peritectic decomposition, respectivly at −3.5 and −19.5°C. Te 57 aq is dimorphons (−19°C). One eutexia is noted at −115.5°C between Te 3 aq; Te_s and Liq. E (99 p. cent). The dihydrate previously described is metastable.

The variations of the electrical conductivity of Ag_2S-As_2S_3-AgI glasses with temperature and sample composition, are reported. The maximun electrical conductivity, 10^{-2} (Å . cm)$^{-1}$ at 25°C, is obtained at the limit of glass forming region.

Once the time variations in optical density of a Belousov-Zhabotinsky medium have been recorded, a Fast Fourier Transform computation provides the power spectrum of the signal. Beyond the well-known periodic behaviour, this procedure allows to point out for a quasiperiodic regime and, also, for the emergence of a broad band which might precede the birth of a truly chaotic pattern.

Catalysis

XPS studies have been carried out on two series of solids, namely, aluminas modified by sodium ex $NaNO_3$ containing up to 7 p. cent Na_2O and NiO (10 p. cent weight) supported on the previously described aluminas. The variations of the intensity ratio ${}^1Na_{1s}/{}^1Al_{2s}$ as a function of Na content of the carrier, before and after nickel impregnation suggest that Na^+ ions are well dispersed up to 5 p. cent in weight Na_2O, and practically not disturbed by the subsequent deposit of nickel oxide. The variations of the intensity ratio ${}^1Ni_{2p}/{}^1Al_{2s}$ and the binding energy of Ni_{2p} 3/2 level as a function of Na content, indicate a possible increase in the dispersion of Ni^{2+} species together with a decrease in the electron acceptor properties of the modified alumina. An alternative explanation of the results based on the modifications of the distribution of NiO is also proposed.

Spectrochemistry

The solute-solvent interactions in aqueous solutions of fructose, glucose and sucrose are investigated by the comparison of characteristic Raman frequencies of each of the sugars water and the Frequency shifts in function of concentration are observed for δ (CH_2) and δ (H_2O) in glucose and sucrose solutions. The integrated δ (CH_2) to δ(H_2O) intensity ratios show breaks as concentration varies. These breaks are specific for each of the sugars. Frequency and intensity shifts are interpreted as an indication of the modification of the nature and the strength of the hydrogen bonds which takes place between water-water, water-sugar or sugar-sugar.

Solid State Chemistry

The 3D-solid solution $Na_{1+x}Zr_{2-x}In_x(PO_4)_3$ ($0 \leqq x \leqq 1.85$) has been investigated. The sodium ion conductivity increases strongly with sodium content. It is compared with the conductivity of the homologous solid solution $Na_{1+x}Zr_2(PO_4)_{3-x}(SiO_4)_x$.

General Chemistry

The proference PR introduced by the Darc/Pelco method is differentiated according to prediction reliability in PR^j_k proferences whose reliability F^j_k is evaluated according to a scale defined by two interpolation criteria. One of these, formal, expresses the k level of complexity of the structural sites being considered. The other, pragmatic, expresses the degree j of comportment variation regularity.

Crystallochemistry

Trigonal system, space group $R\bar{3}$ with:

$$a=b=c=13.91\ (1)\ \text{Å}, \quad \alpha=\beta=\gamma=115.16\ (4)°; \quad Z=6$$

6,288 *measured reflections,* 4,321 *observed.*
Resolution of the structure in the triclinic system by direct methods (space group $P\bar{1}$ with three independent molecules). Refinement in the trigonal system, space group $R\bar{3}$ to an R factor of 0.10.
The thiazol ring occupies a statistical position.

Analytical Chemistry

Enforced variance consists in linking up the number of measures to be carried out with a prefixed variance. In the field of atomic absorption spectrometry it has become possible to apply this principle to integration series by connecting a computer with the spectrometer.
Clauses and results are discussed.

Inorganic Chemistry

We describe chemical preparations and give crystal data for three new arsenato-tellurates:

$$Te(OH)_6,\ Na_2HAsO_4,\ H_2O,$$
$$Te(OH)_6,\ Rb_2HAsO_4,\ RbH_2AsO_4,$$
$$Te(OH)_6,\ 2(NH_4)_2HAsO_4,$$

all of them are isotypic with the corresponding phosphates already described by the authors.

Organic Chemistry

α ethylenic epoxides are opened by CN^- ions in ethanol water medium in a regiospecific manner. The attack point depends on substitutions without influence of stereochemistry of the cycle. Some of the hydroxynitriles formed allow easy synthesis of ethylenic 1,3 amino-alcohols.

Condensation of a chiral α-alkynol with an asymmetrical chloroderivative of phosphorus P^{III} leads to the two optically active allenic derivatives, in different quantities. The enantiomeric conversion of phosphorus involved is discussed in general context of P^{III} stereochemistry.

COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLE DES ARTICLES

TOME 289 — N° 3 — SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

Séance du **16** juillet **1979**

PARTIE SCIENTIFIQUE

Chimie physique

Catalyse

Spectrochimie

Chimie du solide

Chimie générale

Cristallochimie

Chimie analytique

Chimie minérale

Chimie organique

TABLE DES ARTICLES

TOME 289 — N° 3 — SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

Séance du 16 juillet 1979

AUTEURS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le système binaire eau-triéthylamine; mise en évidence de deux hydrates nouveaux.* Note (*) de **Roland Favier, Jean-Claude Rosso** et **Luce Carbonnel**, présentée par Georges Champetier.

Les équilibres liquide-solide du système eau-triéthylamine (Te) montrent l'existence de deux hydrates stables inconnus qui participent à quatre invariants stables. Te.57 aq dimorphe se transforme à −19,5°C et se décompose péritectiquement à −3,5°C. Te.3 aq se décompose à −19°C et participe avec l'amine anhydre à une eutexie située à −115,5°C.

Liquid-Solid equilibria of the binary system water-triethylamine (Te) are studied by thermal analysis increasing temperature method. Phase diagrams show two new hydrates; Te.57 aq and Te.3 aq; they undergo peritectic decomposition, respectivly at −3.5 and −19.5°C. Te 57 aq is dimorphons (−19°C). One eutexia is noted at −115.5°C between Te 3 aq; Te_s and Liq E (99 p. cent). The dihydrate previously described is metastable.

L'étude des systèmes binaires que l'eau forme avec les premiers termes des amines aliphatiques nous a permis de révéler 16 hydrates nouveaux et de circonscrire les domaines d'existence de trois clathrates non cubiques récemment signalés par les cristallographes [1] : octohydrates de la *n*-propylamine [9] et de l'isopropylamine [3], tB.9,75 H_2O pour la tertiobutylamine [4]. Appartenant à ces phases à haut degré d'hydratation nous avons décrit depuis un ennéahydrate de la néopentylamine [5] et un dodécahydrate de l'isobutylamine [6] tous deux à fusion congruente (+5 et −6°C).

Le système eau-triéthylamine (Te) que nous décrivons dans la présente Note nous permet d'affirmer l'existence d'une phase dont le degré d'hydratation étonnamment élevé se situe à environ 57 molécules d'eau par molécule d'amine. C'est la comparaison de nos résultats avec ceux de Pickering [7] (1893) et ceux de Kartzmark [8] (1966) qui nous conduit à cette conclusion; nous mettons d'autre part en évidence un trihydrate stable Te.3 H_2O et montrons que le dihydrate de Kartzmark est métastable.

Le diagramme de phase que nous obtenons est reproduit sur la figure 1, les compositions pondérales étant en abscisses et les températures en degrés Celsius en ordonnées. Il est obtenu par analyse thermique directe-différentielle pratiquée à l'échauffement sur des mélanges cristallisés par trempes suivies de recuits [9]. Certains points du liquidus ont été précisés par analyse de la solution saturée à température définie.

Le produit « Fluka » utilisé, de qualité « puriss » est conservé anhydre et décarbonaté sur tamis moléculaires et pastilles de potasse; soumis à une trempe brutale, il cristallise sans difficulté, il fond à −114,7°C en accord avec les tables de constantes [10]. Les solutions aqueuses cristallisent également par refroidissement dans l'azote liquide. Les courbes d'analyse thermique qu'elles fournissent sont exploitables dès la première montée en température.

Les formules des deux hydrates ont été déterminées par l'étude calorimétrique des invariants isobares, qui fixe graphiquement les formules des trois phases présentes à l'équilibre.

LES INVARIANTS. — *La péritexie* P_1 *à* −3,5°C. — Les thermogrammes des mélanges de composition inférieure à 15 p. cent accusent tous un palier important à −3,5°C suivi d'une fin de fusion. Le triangle de Tammann dessiné sous l'horizontale d'invariance montre qu'il s'agit de la décomposition d'une phase très riche en eau selon la réaction.

$$\text{à } -3{,}5°\text{C Hydrate I (9 p. cent)} \xrightarrow{\text{échauf.}} \text{Glace} + \text{Liq } P_1 \text{ (15 p. cent).}$$

Le double palier à $-19^{\circ}C$. — Tous les mélanges de teneur inférieure à 70 p. cent signalent à -19 ou $-19{,}5^{\circ}C$ un palier dont l'exploitation calorimétrique conduit au quadrilatère $GCBP_2$ visible sur la figure 1. Il s'agit comme nous avons souvent eu à en rendre compte de la superposition de deux phénomènes thermiques trop voisins en température pour être mesurés séparément. Le quadrilatère se décompose alors en deux triangles traduisant les deux réactions qui se succèdent dans un intervalle de $0{,}5^{\circ}C$.

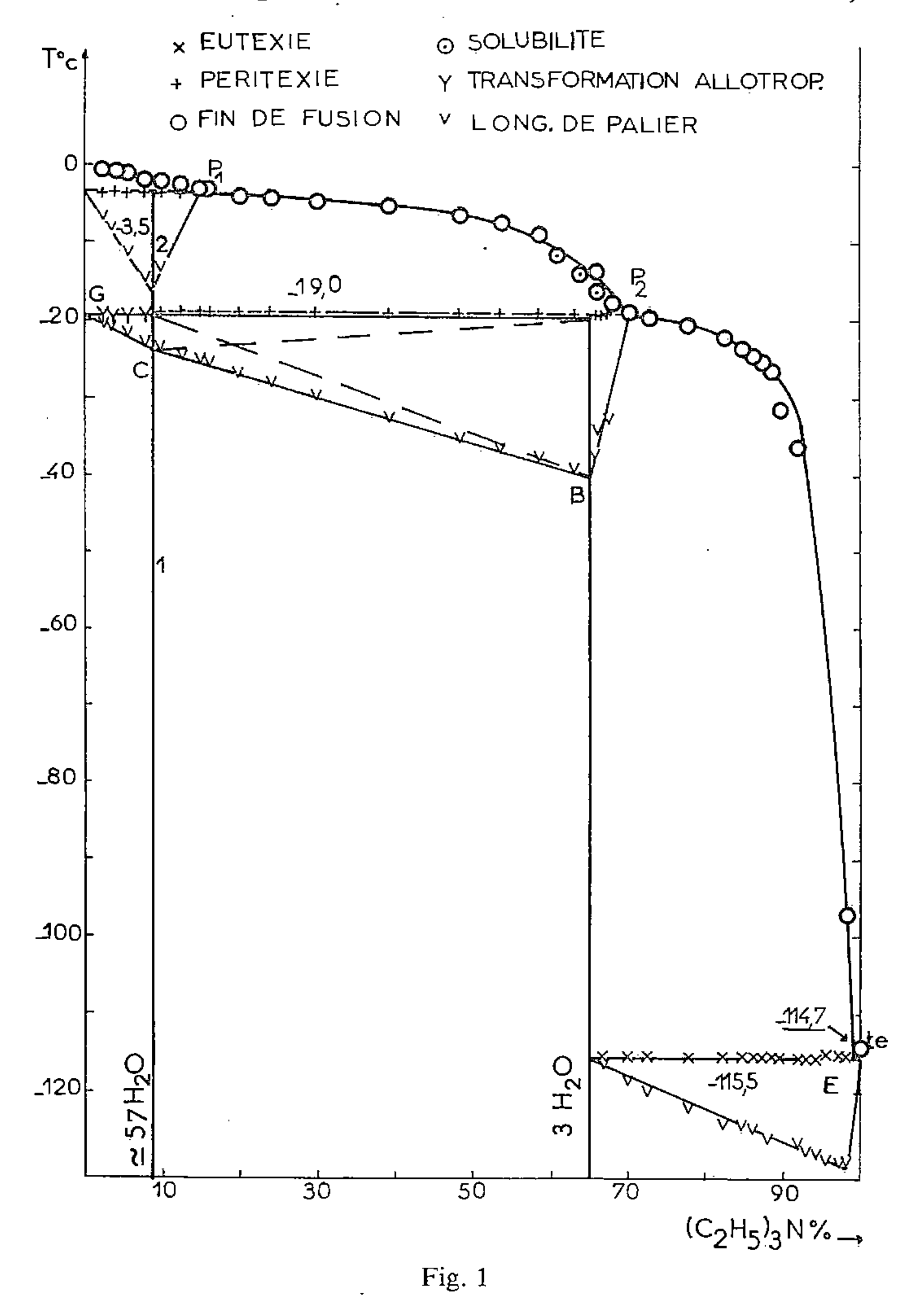


Fig. 1

Transformation allotropique à $-19{,}5^{\circ}C$:

$$\text{Hydrate } I_1 \text{ (9 p. cent)} \xrightarrow{\text{échauf.}} \text{Hydrate } I_2 \begin{cases} \text{glace} \\ \text{ou} \\ \text{hydrate II (65).} \end{cases}$$

Péritexie P_2 *à* $-19{,}0^{\circ}C$:

Hydrate II (65 p. cent) $\rightarrow$ Hydrate I_2 (9) + Liq P_2 (70,0).

9 p. cent de triéthylamine correspondent à environ 57 molécules d'eau par molécule d'amine. Il faut tout de suite souligner que nous hésitions à mentionner un tel hydrate, nous

pensions d'abord que l'hydrate II se décomposait en glace et liquide P_2 à $-19°C$ et que le palier à $-3{,}5°C$ traduisait une monotexie surmontée d'une zone de démixtion très aplatie, sans contact avec la lacune de miscibilité à point critique inférieur bien connue [11]. Mais l'aspect quadrangulaire du Tammann $GCBP_2$, l'impossibilité de repérer une telle démixtion et la comparaison des résultats antérieurs dont nous parlerons plus loin nous ont montré l'existence certaine de cette phase très riche en eau.

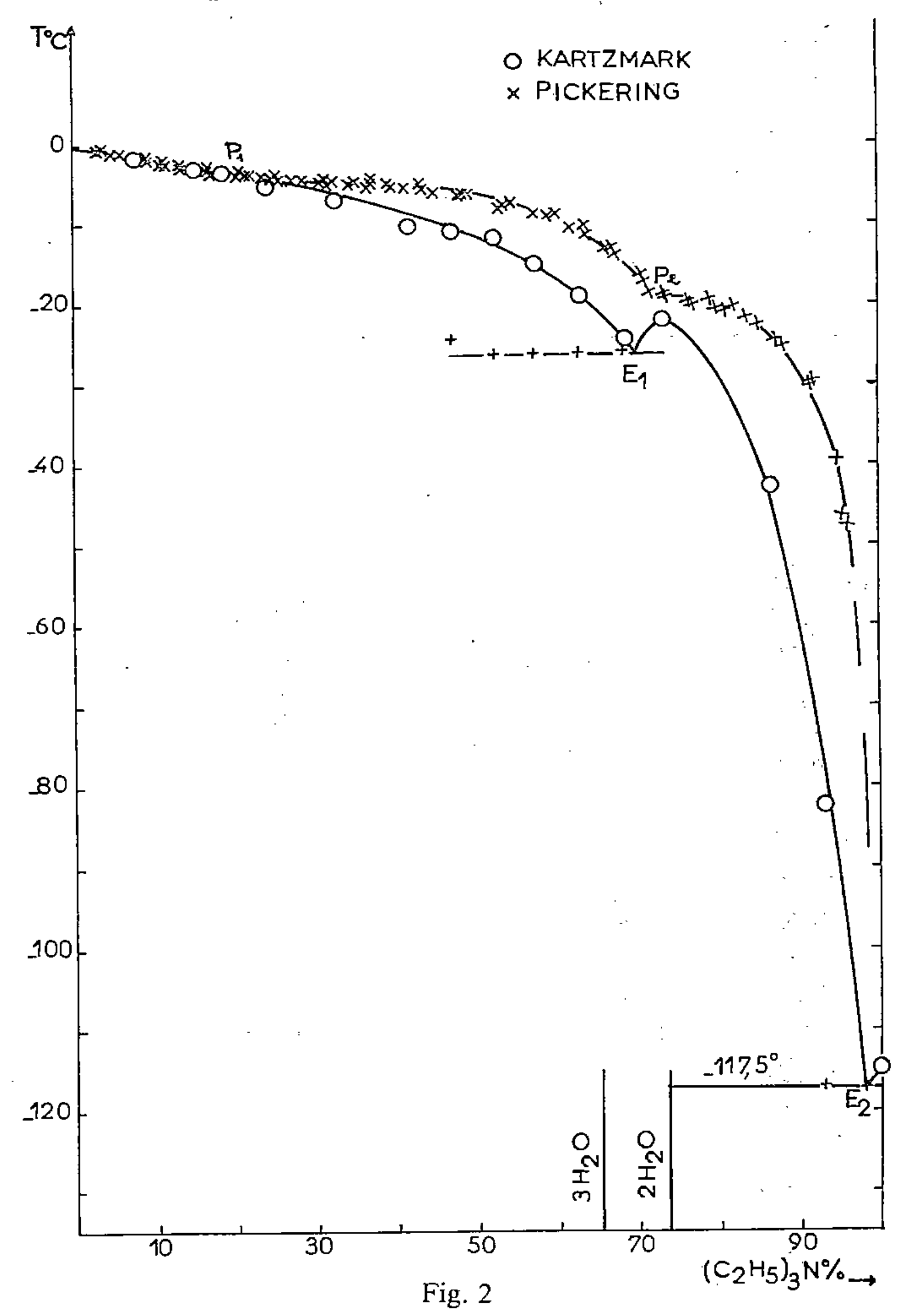


Fig. 2

L'eutexie E à $-115{,}5°C$. — Un accident endothermique de forte amplitude se manifeste sur les thermogrammes de tous les mélanges contenant plus de 65 p. cent d'amine. Le graphique porté directement sous l'horizontale d'invariance montre qu'il s'agit d'une eutexie,

$$\text{à } -115{,}5°C \text{ Hydrate II (65 p. cent)} + Te_{(s)} \xrightarrow{\text{échauf.}} \text{Liq. E (99 p. cent).}$$

L'hydrate II qui titre 65 p. cent de base a donc pour formule $(C_2H_5)_3N.3H_2O$.

Le liquidus est formé de quatre branches renseignées par les températures de fins de fusions relevées sur les thermogrammes et par quelques mesures de solubilités. Les phases solides sont en équilibre avec leurs solutions saturées le long de : OP_1 pour la glace; P_1P_2 pour Te.57 aq.; P_2E pour le trihydrate et ETe pour l'amine anhydre. Notre diagramme de phases ne fait donc pas apparaître le dihydrate décrit précédemment. L'examen de la figure 2 en

fait comprendre la raison. Nous y avons représenté le liquidus de Pickering (x) et celui de Kartzmark (o). La contradiction n'est qu'apparente. En effet, tandis que le premier présente les deux mêmes brisures que le nôtre, le second après avoir coïncidé au départ s'abaisse sans discontinuité, prouvant que la branche de glace se prolonge métastable en P_1E lorsque les germes de la phase très riche en eau ne cristallisent pas. Kartzmark a donc établi involontairement un diagramme entièrement métastable, un dihydrate métastable à fusion congruente s'est manifesté, donnant avec la glace une eutexie métastable E_1 à −26°C et avec la triéthylamine une seconde eutexie métastable E_2 à −117,5°C. Cette dernière est tout à fait compatible avec l'eutexie stable E que cette base forme avec le trihydrate (*fig.* 1).

TABLEAU

Nature de l'invariant	Température (°C)	Triéthylamine Te (p. cent)	Réaction invariante au refroidissement
Péritexie stable P_1	−3,5	Liq P_1 : 15,0	Glace + Liq P_1 → Te.57 aq
Péritexie stable P_2	−19,0	Liq P_2 : 70,0	Te.57 aq + Liq P_2 → Te.3 aq
Allotropie	−19,5	–	Te.57 $aq_{(2)}$ → Te.57 $aq_{(1)}$
Eutexie stable E	−115,5	Liq E : 99,0	Liq E → Te.3 aq + $Te_{(s)}$

L'intérêt de cette confrontation n'échappera pas aux spécialistes des équilibres entre phases. Elle a en outre le mérite de prouver sans conteste l'existence de cet hydrate très riche en eau. Le rapport 1/57 nous semble le plus probable, une étude radiocristallographique pourrait préciser la structure de cette phase et sa stoechiométrie exacte. Le tableau rassemble les coordonnées des phases en réactions invariantes.

(*) Remise le 2 juillet 1979.

[1] R. K. MAC MULLAN, G. A. JEFFREY et T. H. JORDAN, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 1218 et 1229.
[2] R. FAVIER, J. C. ROSSO et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 17.
[3] J. C. ROSSO, R. FAVIER et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 409.
[4] J. C. ROSSO, R. FAVIER et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 485.
[5] J. C. ROSSO, R. FAVIER et L. CARBONNEL. *Comptes rendus*, 288, série C, 1979, p. 145.
[6] J. C. ROSSO, R. FAVIER et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 303.
[7] S. U. PICKERING, *J. Chem. Soc.*, 63, 1893, p. 141.
[8] E. KARTZMARK, *Can. J. Chem.*, 45, 1967, p. 1089.
[9] A. P. Rollet et R. BOUAZIZ, *L'analyse thermique*, Masson, Paris, 1973.
[10] *Handbook of Chemistry and Physics.*, 54ᵉ éd., 1974, C.R.C. Press.
[11] M. BRIAN et J. HALES, *J. Phys. Chem.*, 70, (12), 1966, p. 55.

Laboratoire de Chimie physique minérale et macromoléculaire,
Faculté des Sciences de Luminy, Case officielle n° 901,
70, *route Léon-Lachamp,* 13288 *Marseille Cedex* 2.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Conductivité ionique des verres Ag_2S-As_2S_3-AgI.* Note (*) de **Jean-Pierre Malugani, Abdelghani Saïda, Alain Wasniewski** et **Guy Robert**, présentée par Fernand Gallais.

Les variations de la conductivité électrique des verres Ag_2S-As_2S_3-AgI ont été étudiées en fonction de la composition et de la température. Les conductivités maximales, voisines de 10^{-2} $(\Omega . cm)^{-1}$ à 25°C, ont été obtenues avec les verres dont les compositions correspondent aux limites des domaines vitreux. Une étude comparative entre les propriétés électriques de ces verres et ceux du système $AgPO_3$-AgI a été effectuée.

The variations of the electrical conductivity of Ag_2S-As_2S_3-AgI glasses with temperature and sample composition, are reported. The maximun electrical conductivity, 10^{-2} $(\Omega . cm)^{-1}$ at 25°C, is obtained at the limit of glass forming region.

Il a été montré dans une étude antérieure que la conduction ionique des verres $AgPO_3$-AgX (X = Cl, Br, I) était étroitement liée non seulement à la teneur en AgX mais également à la nature de l'halogène [1]. La conservation de la structure du verre de départ laisse penser que les halogénures ne s'insèrent pas dans les chaînes polyphosphate et constituent un « sous réseau » relativement indépendant du support vitreux [2].

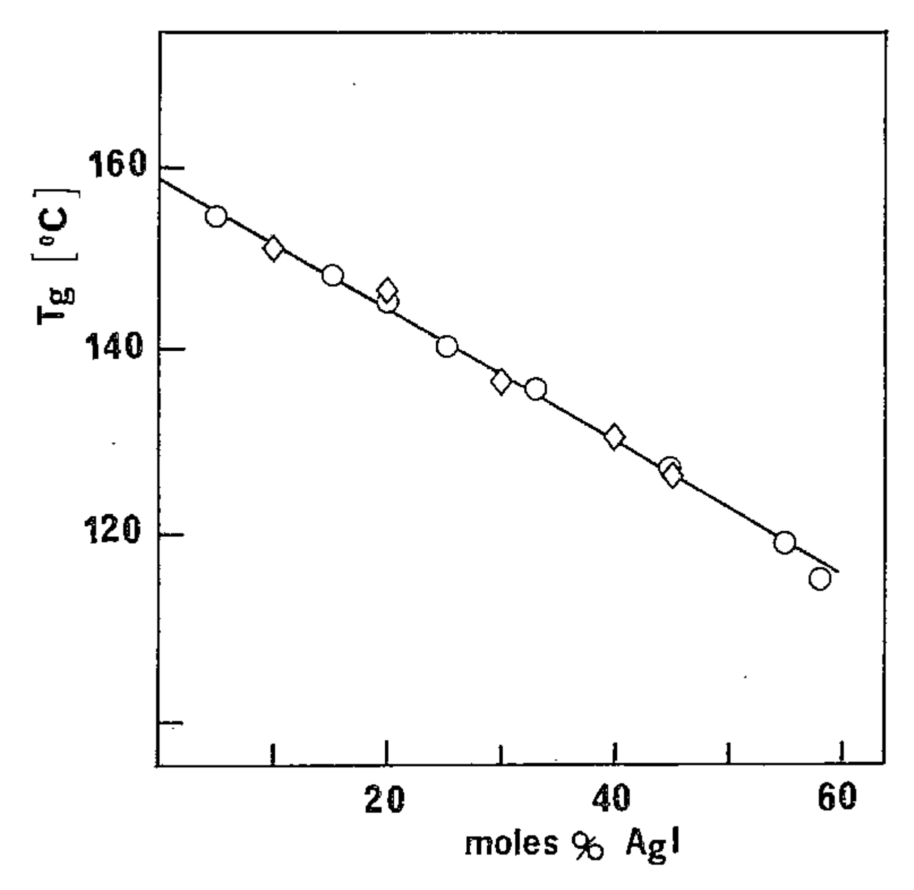


Fig. 1. — Variation de la température de transition vitreuse (T_g) avec la concentration en AgI; (○) verres (Ag_2S-As_2S_3)-AgI; (◇) verres (2 Ag_2S-As_2S_3)-AgI.

Afin de mettre en évidence l'influence du verre « support » sur les propriétés électriques de ce type de matériaux, les études ont été étendues aux verres appartenant aux systèmes (Ag_2S, As_2S_3)-AgX. Les résultats des mesures électriques relatives aux verres contenant AgI, le support vitreux étant caractérisé par deux valeurs du rapport Ag_2S/As_2S_3 (R = 1 et 2), font l'objet de cette Note.

Les verres ont été préparés par fusion en tubes de silice scellés sous vide primaire (10^{-2} Torr) des mélanges de iodure d'argent et des sulfures d'argent et d'arsenic à 600°C. Le mélange fondu, homogénéisé par agitation à intervalles de temps réguliers a été trempé à la température ambiante. La présence de phase cristallisée à été recherchée par analyse aux rayons X.

Les températures de transition vitreuse (T_g) des verres ont été déterminées par ATD. L'évolution de ces T_g en fonction de la composition est représentée sur la figure 1.

La préparation des échantillons destinés aux mesures électriques ainsi que la technique expérimentale utilisée ont été décrites par ailleurs [1].

Dans l'intervalle de températures considéré ($25°C - T_g$) la conductivité électrique de chaque verre suit une loi du type Arrhénius ($\sigma = \sigma_0 \exp - E_c/RT$). Le logarithme de la conductivité et l'énergie d'activation de conduction E_c sont des fonctions linéaires

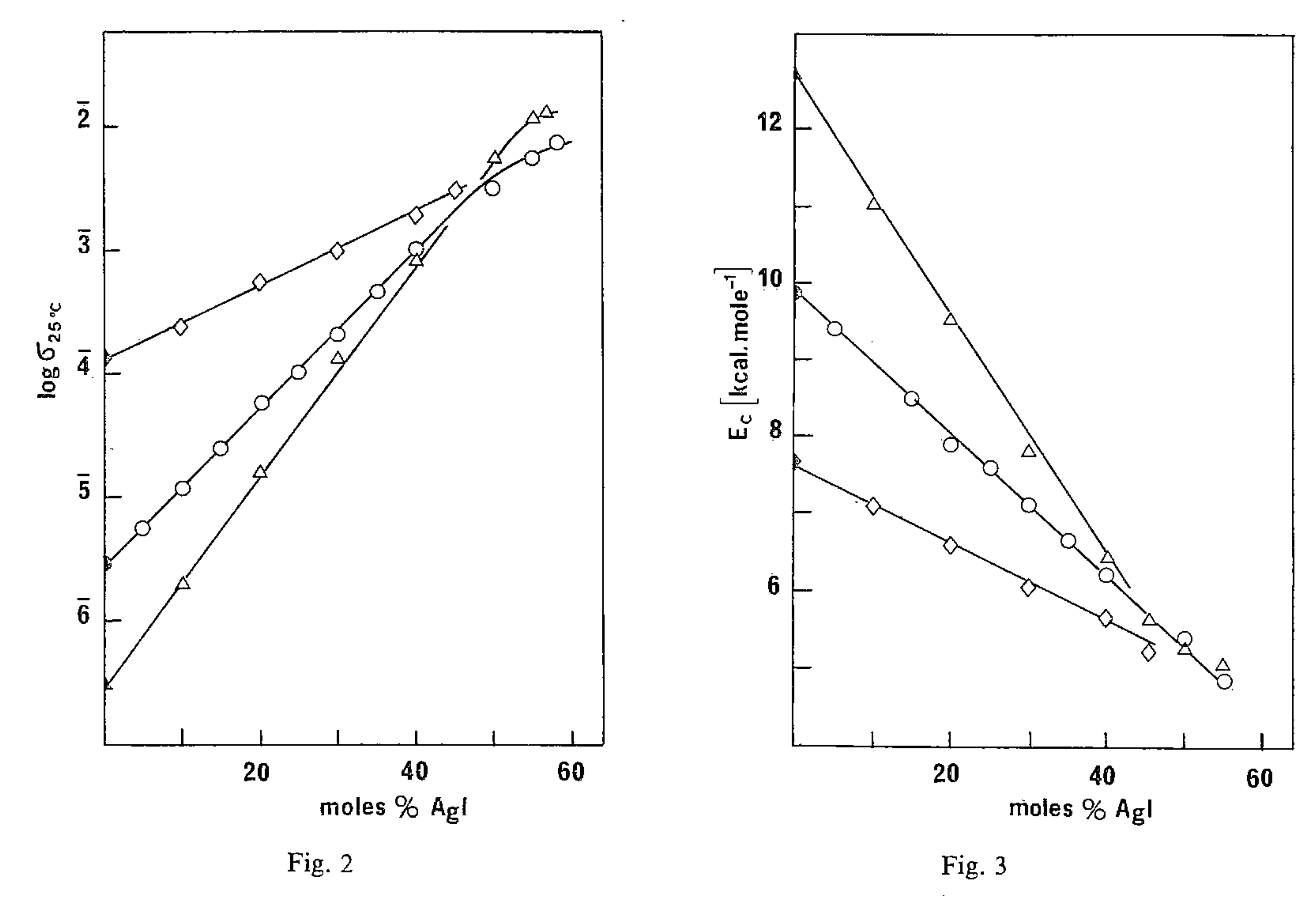


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Variation de log σ 25°C en fonction de la concentration en AgI
(○) verres (Ag_2S-As_2S_3)-AgI; (◇) verres (2 Ag_2S-As_2S_3)-AgI; (△) verres $AgPO_3$-AgI

Fig. 3. — Variation de l'énergie d'activation de conduction E_c en fonction de la concentration en AgI
(○) verres (Ag_2S-As_2S_3)-AgI; (◇) verres (2 Ag_2S-As_2S_3)-AgI; (△) verres $AgPO_3$-AgI.

respectivement croissante et décroissante de la concentration en AgI. Nous les avons représentées sur les figures 2 et 3 en fonction de la fraction molaire en AgI. A titre de comparaison, nous y avons également fait figurer les résultats relatifs aux verres $AgPO_3$-AgI.

Dans chaque système, la conductivité maximale est obtenue avec le verre dont la composition correspond à la limite du domaine vitreux. Celle-ci se traduit par la présence de AgI cristallisé. L'énergie d'activation correspondante est alors minimale.

Dans chaque système, la conductivité électronique σ_e a été déterminée par la méthode de Wagner [3] sur le verre qui présentait la conductivité électrique la plus élevée. Les valeurs de σ_e calculées à partir des courbes courant-tension, représentées sur la figure 4, sont voisines de 10^{-7} (ohm . cm)$^{-1}$ à 25°C et peuvent donc être considérées comme négligeables par rapport à la conductivité totale. La conduction dans ces matériaux est donc de nature essentiellement ionique et certainement assurée par les ions Ag^+.

De ces résultats, il ressort que les relations entre paramètres caractéristiques de la conductivité (σ et E_c) et concentration en AgI sont comparables à celles observées avec le

métaphosphate d'argent comme verre support. Il en est de même en ce qui concerne l'évolution des températures de transition vitreuse avec la composition.

Par analogie à ce qui a déjà été proposé pour les verres $AgPO_3$-AgI, $AgPO_3$-MI_2 [2] et également AgI-Ag_2XO_4 [4], il est donc permis d'envisager l'existence de deux types d'ions Ag^+ de mobilités différentes :

— les ions Ag^+ du verre support coordinés à des atomes de soufre et d'iode;

— les ions Ag^+ dont l'environnement n'est constitué que d'iode.

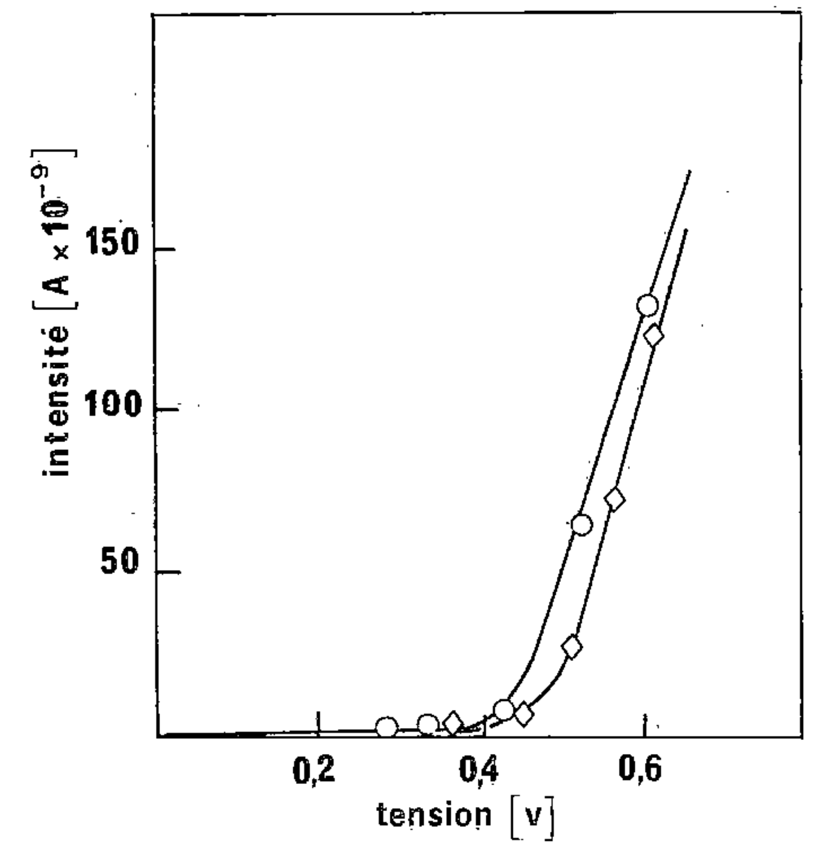


Fig. 4. — Courbes courant-tension relatives à des cellules Pt/verre/Ag (○) verre : $(Ag_2S\text{-}As_2S_3)_{0,45}\text{-}AgI_{0,55}$; (◇) verre : $(2\ Ag_2S\text{-}As_2S_3)_{0,55}\text{-}AgI_{0,45}$.

Ce sont les Ag^+ du deuxième type qui seraient très mobiles et qui assureraient la conduction selon un mécanisme comparable à celui proposé pour les composés cristallisés contenant AgI.

De la comparaison avec les verres $AgPO_3$-AgI, il ressort également qu'une même concentration en AgI entraîne des variations de conductivité différentes selon la nature du support, l'augmentation de conductivité est d'autant plus importante que la conductivité ionique de celui-ci est faible. D'autre part, si les valeurs maximales observées dans ces systèmes sont toutes voisines de $10^{-2}\ (\Omega\,.\,cm)^{-1}$ à 25°C, les plus élevées sont obtenues avec le verre support qui possède la plus faible conductivité ionique.

Il apparaît donc que l'intérêt de ces sulfures comme verre support, est limité malgré leur conductivité électrique relativement élevée. Il l'est d'autant plus qu'ils réduisent l'étendue du domaine d'électroactivité des verres mixtes.

En effet, si dans les verres $AgPO_3$-AgI, l'iodure d'argent limitait le domaine d'électroactivité de ces matériaux, c'est le support vitreux qui impose cette limitation dans le cas des sulfures.

(*) Remise le 7 mai 1979, et acceptée, après révision, le 9 juillet 1979.

[1] J. P. Malugani, A. Wasniewski, M. Doreau, G. Robert et A. Al Rikabi, *Mat. Res. Bull.*, 13, 1978, p. 427.
[2] J. P. Malugani, A. Wasniewski, M. Doreau, G. Robert et R. Mercier, *Mat. Res. Bull.*, 13, 1978, p. 1009.
[3] C. Wagner, 7e *C.I.T.C.E.*, 1955, p. 361.
[4] A. Schiraldi, *Electrochim. Acta.*, 23, 1978, p. 1039.

Laboratoire d'Électrochimie, Faculté des Sciences, 25030 *Besançon Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la transition vers la turbulence chimique dans la réaction de Belousov-Zhabotinsky*. Note (*) de **Christian Vidal, Jean-Claude Roux, Annie Rossi** et **Sabine Bachelart,** transmise par Adolphe Pacault.

On étudie le type de comportement que la réaction de Belousov-Zhabotinsky est susceptible de présenter en enregistrant au cours du temps les variations de densité optique du milieu réactionnel. L'analyse du signal par transformée de Fourier permet de mettre en évidence, au-delà du régime périodique, un régime quasi-périodique, puis une bande de fréquence large, indices mais non preuve de l'existence d'une véritable turbulence chimique.

Once the time variations in optical density of a Belousov-Zhabotinsky medium have been recorded, a Fast Fourier Transform computation provides the power spectrum of the signal. Beyond the well-known periodic behaviour, this procedure allows to point out for a quasiperiodic regime and, also, for the emergence of a broad band which might precede the birth of a truly chaotic pattern.

La turbulence est un phénomène bien connu en hydrodynamique [1] et les origines de son étude dans ce domaine sont déjà relativement anciennes. Les tentatives d'analyse théorique qu'elle a sucitées conduisent toutes au même problème mathématique, celui de la résolution d'un ensemble d'équations différentielles non-linéaires couplées : il s'agit des équations décrivant l'évolution dans le temps d'un milieu fluide hors d'équilibre. Or l'analyse d'un système siège de réactions chimiques fait appel à un ensemble d'équations différentielles — les équations cinétiques — tout à fait analogue dans sa structure. De là à prévoir l'existence d'une *turbulence chimique* comme l'a fait Ruelle [2], il n'y a qu'un pas. La question essentielle devient alors de savoir quel résultat d'origine expérimentale peut légitimement être considéré comme une preuve de l'existence du phénomène [3]. A cet égard, les quelques travaux déjà publiés ([4]-[6]) n'apportent pas de réponse claire, raison pour laquelle ils ne sont pas entièrement convaincants, ainsi d'ailleurs que les résultats tout récents de Hudson et coll. [7] en instance de parution.

Face à ce problème, la démarche heuristique qui semble s'imposer découle directement des expériences réalisées en hydrodynamique : il faut rechercher si, et comment, partant d'une situation régulière, un comportement de plus en plus complexe peut s'instaurer dans un système chimique, en passant par certaines étapes intermédiaires comme le prévoit la théorie des bifurcations. En pratique cela signifie qu'il faut tout d'abord enregistrer les variations au cours du temps de la concentration d'une espèce chimique dans un système réactionnel maintenu hors d'équilibre, puis prendre la transformée de Fourier du signal variable ainsi obtenu. Ceci conduit à un spectre, dit parfois *de puissance,* dont les composantes indiquent les éléments de base du régime.

C'est dans cet ordre d'idées que nous avons étudié la réaction d'oxydation de l'acide malonique par le bromate de potassium en milieu acide, catalysée par le couple redox Ce^{3+}/Ce^{4+}, ou encore réaction de Belousov-Zhabotinsky. Elle est mise en œuvre dans un réacteur à flux, alimenté en continu aux concentrations suivantes :

$$[CH_2(COOH)_2]_0 = 0{,}08 \text{ mole.l}^{-1}; \qquad [KBrO_3]_0 = 0{,}036 \text{ mole.l}^{-1};$$
$$[H_2SO_4]_0 = 1{,}5 \text{ mole.l}^{-1}; \qquad [Ce_2(SO_4)_3]_0 = 2{,}5.10^{-4} \text{ mole.l}^{-1}.$$

Un agitateur en « pyrex » tournant à vitesse constante (600 tr/mn) assure l'homogénéité instantanée, de composition et de température, du milieu, qui est thermorégularisé à 40°C. Le réacteur, muni de fenêtres optiques, est placé dans le compartiment de mesure d'un spectrophotomètre « Cary 16 ». La densité optique à 400 nm étant directement pro-

portionnelle à la concentration des ions Ce^{4+}, on dispose ainsi d'un signal qui, à un facteur près, est égal à la concentration d'une espèce chimique. Ce signal est pris en compte à des intervalles de temps réguliers (et réglables) Δt par un mini-ordinateur « *Digital* LSI 11 »,

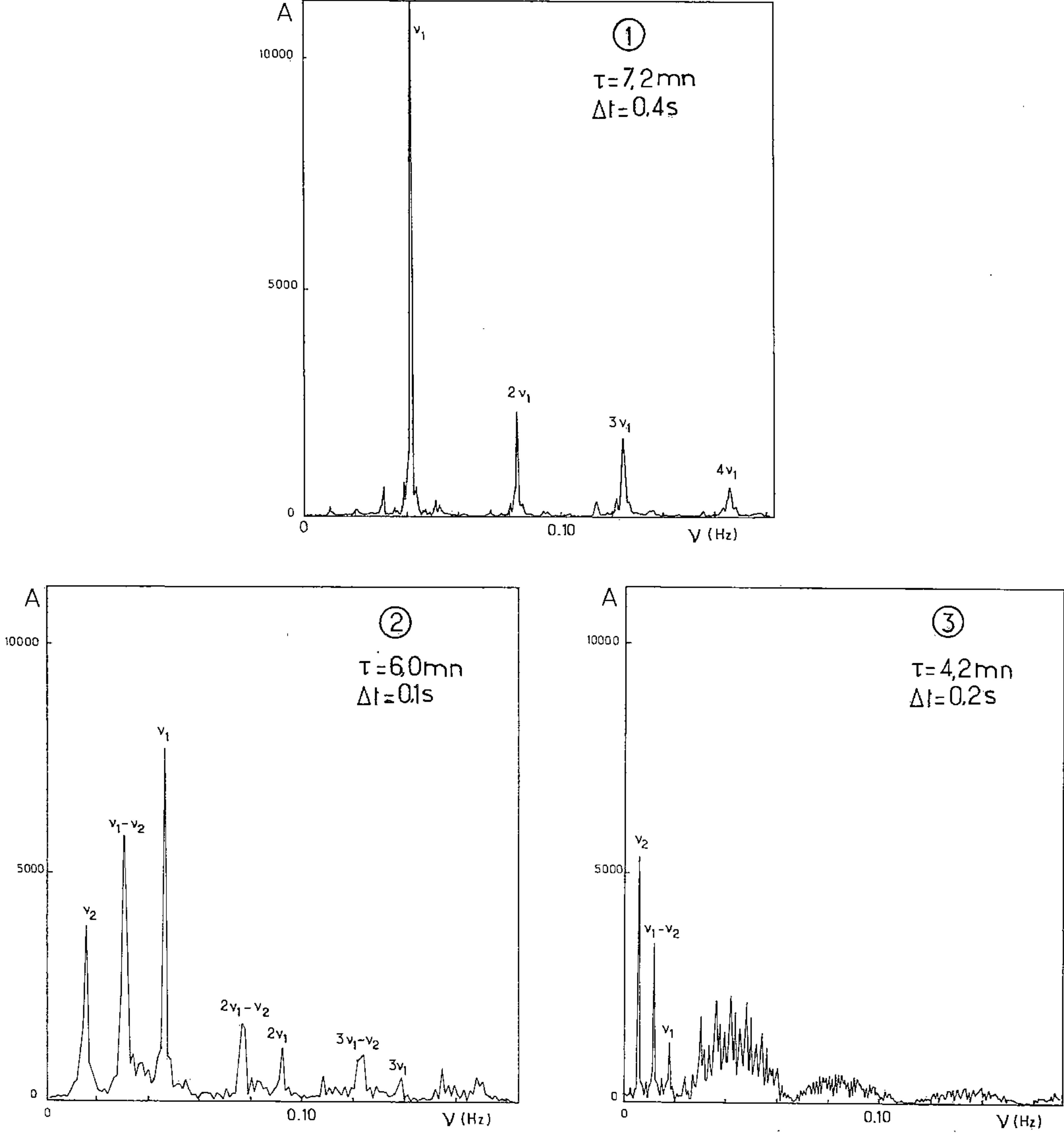


Fig. 1, 2 et 3. — Spectre de Fourier des variations temporelles de densité optique à 400 nm pour divers temps de renouvellement τ (unité arbitraire en ordonnées).

qui mémorise N mesures successives en un temps $D = N\Delta t$. Le recours à une technique numérique de transformée de Fourier rapide [8] permet d'explorer la plage de fréquence comprise entre 0 et $1/2\Delta t$ avec une résolution égale à 2/D, soit $2/N.\Delta t$. Ainsi N et Δt doivent être choisis de manière à balayer une bande de fréquence suffisante avec une résolution convenable. La taille de la mémoire disponible (16 kmots) limite pour l'instant N à 8 192; en revanche Δt peut aller de la milliseconde à la seconde, et même au-delà.

Le paramètre que l'on fait varier expérimentalement pour tenter de mettre en évidence divers comportements est le débit d'alimentation du réacteur ou, en d'autres termes, le

temps moyen de séjour des réactifs (temps de renouvellement τ). Les résultats obtenus dans ces conditions sont présentés sur les figures 1 à 3 qui donnent le spectre de Fourier pour différentes valeurs de τ.

$\tau > 7$ mn : le signal est strictement périodique, ce qui se traduit par un spectre très bien résolu en une fréquence fondamentale et un certain nombre de ses harmoniques (*fig.* 1). La fréquence fondamentale varie légèrement lorsque le débit change.

7 mn $> \tau >$ 6,5 mn : les oscillations de densité optique sont groupées en paquets irréguliers et le spectre de Fourier comporte de multiples pics entre lesquels n'apparaît aucune relation simple. Il s'agit d'une zone intermédiaire dont l'analyse est en cours.

6,5 mn $> \tau >$ 5,75 mn : la transformée de Fourier du signal est de nouveau un spectre très bien résolu, mais cette fois en terme de deux fréquences fondamentales et non plus d'une seule. Bien entendu on observe également un certain nombre d'harmoniques et de combinaisons (voir *fig.* 2). Ce résultat est caractéristique d'un régime qualifié de quasi-périodique.

5,75 mn $> \tau >$ 5,1 mn : on rencontre un nouveau domaine intermédiaire où le spectre de Fourier a une apparence désordonnée difficilement analysable de manière univoque.

5,1 mn $> \tau >$ 4,1 mn : on peut cette fois distinguer dans le spectre de Fourier les pics correspondant à deux fréquences fondamentales et à diverses combinaisons linéaires de celles-ci (*fig.* 3). Cependant, à la différence de la situation décrite par la figure 2, ces combinaisons linéaires composent, ou peut-être même se superposent à un massif constituant une bande large centrée sur $\nu = 44$ mHz. Ceci est le signe manifeste d'un début d'évolution vers un spectre continu, caractéristique d'un régime vraiment *chaotique*. Il faut noter d'ailleurs que le spectre de Fourier conserve une structure, indice de la présence d'une certaine *coloration* (par opposition à bruit blanc).

Ces résultats peuvent être aisément rapprochés de ceux que Swinney et coll. [9] ont obtenus au cours de leur étude sur les vortex de Taylor. Dans cette expérience d'hydrodynamique l'apparition d'un régime quasi-périodique, succédant au régime périodique, est suivie de l'émergence plus ou moins distincte d'une nouvelle fréquence assez mal définie (bande large B), avant l'avènement du régime turbulent proprement dit. Ici nous avons observé les deux premières étapes et recueilli quelques indices en faveur de l'existence de la troisième, qui doit cependant être confirmée. C'est d'ailleurs pourquoi nous améliorons à l'heure actuelle les performances de l'appareillage (capacité mémoire, contrôle du débit) et complètons la méthode d'analyse par le calcul de la fonction d'auto-corrélation du signal. Ceci devrait nous permettre d'aboutir à une conclusion sans équivoque sur l'existence de la turbulence chimique. Dès maintenant il faut toutefois souligner que nos observations sont pleinement en accord avec l'analyse développée par Ruelle et Takens [10] et vont par conséquent à l'encontre de la théorie plus ancienne de Landau [11].

(*) Remise le 2 juillet 1979, acceptée le 16 juillet 1979.

[1] H. L. SWINNEY et J. P. GOLLUB, *Phys. Today*, 31, 1978, p. 41.

[2] D. RUELLE, *Trans. N.Y. Acad. Sc.*, 1973, p. 66.

[3] Pour l'observateur, la situation est en effet différente dans la mesure où les variables à prendre en considération sont les concentrations d'espèces chimiques prenant part à la réaction.

[4] L. F. OLSEN et H. DEGN, *Nature*, 267, 1977, p. 177.

[5] R. A. SCHMITZ, K. R. GRAZIANI et J. L. HUDSON, *J. Chem. Phys.* 67, 1977, p. 3040.

[6] O. E. ROSSLER et K. WEGMANN, *Nature*, 271, 1978, p. 89.

[7] J. L. Hudson, M. Hart et D. Marinko, Preprint d'un article à paraître au *J. Chem. Phys.*

[8] (*a*) E. O. Brigham, *The Fast Fourier Transform*, Prentice Hall, 1974; (*b*) R. J. Higgins, *Amer. J. Phys.*, 44, 1976, p. 766.

[9] H. L. Swinney, P. R. Fenstermacher et J. P. Gollub, *Synergetics*, 2 : *A Workshop*, Springer Verlag, 1977, p. 60.

[10] D. Ruelle et F. Takens, *Comm. Math. Phys.*, 20, 1971, p. 167.

[11] L. D. Landau et E. M. Lifshitz, *Fluid Mechanics*, Pergamon Press, 1959.

Centre de Recherche Paul-Pascal, C.N.R.S.,
Domaine universitaire, 33405 *Talence Cedex.*

CATALYSE. — *Contribution à l'étude par spectroscopie photoélectronique de l'oxyde de nickel supporté sur des alumines modifiées par le sodium.* Note (*) de **Marwan Houalla** et **Bernard Delmon**, présentée par Paul Laffitte.

Deux séries de solide : Al_2O_3 modifiée par des teneurs croissantes en Na ex $NaNO_3$ et NiO déposé sur lesdits supports, ont été étudiés par spectroscopie photoélectronique. Les résultats indiquent que l'état de dispersion de sodium sur l'alumine est peu perturbé par la deuxième imprégnation avec le nickel. Par contre, la dispersion des espèces Ni^{2+} semble augmenter sensiblement dans les solides riches en Na.

XPS studies have been carried out on two series of solids, namely, aluminas modified by sodium ex $NaNO_3$ containing up to 7 p. cent Na_2O and NiO (10 p. cent weight) supported on the previously described aluminas. The variations of the intensity ratio ${}^{1}Na_{1s}/{}^{1}Al_{2s}$ as a function of Na content of the carrier, before and after nickel impregnation suggest that Na^+ ions are well dispersed up to 5 p. cent in weight Na_2O, and practically not disturbed by the subsequent deposit of nickel oxide. The variations of the intensity ratio ${}^{1}Ni_{2p}/{}^{1}Al_{2s}$ and the binding energy of Ni_{2p} 3/2 level as a function of Na content, indicate a possible increase in the dispersion of Ni^{2+} species together with a decrease in the electron acceptor properties of the modified alumina. An alternative explanation of the results based on the modifications of the distribution of NiO is also proposed.

L'importance de l'alumine comme catalyseur et comme support a suscité un grand nombre de travaux destinés surtout à contrôler la réactivité. Étant généralement admis que l'acidité de l'alumine, ainsi que sa tendance à interagir fortement avec les espèces catalytiques supportées, jouent un rôle majeur dans le comportement catalytique, plusieurs études ont été consacrées aux modifications de ce support à l'aide d'additifs appropriés (Na, F, Li), aux propriétés superficielles de ces alumines modifiées et à l'examen des incidences du traitement sur les propriétés catalytiques ([1], [2]).

Dans cet ensemble de recherches, cependant, l'étude physicochimique des alumines modifiées n'a fait l'objet que d'un nombre limité de travaux ([3], [4]). Ceci était dû essentiellement au fait que des techniques adéquates d'études de surface ne sont apparues que récemment, c'est le cas de l'utilisation de la spectroscopie des photoélectrons XPS et de la spectroscopie de photoluminescence qui ont permis d'apporter une contribution décisive à la connaissance de l'état et de la dispersion des modificateurs sur la surface de l'alumine ([5], [6], [7]).

Néanmoins, la question fondamentale, à savoir les effets des additifs sur la dispersion des phases actives déposées ultérieurement sur l'alumine (Co, Mo, Ni), demeure sans réponse ou n'est que très partiellement suggérée [5].

Nous nous sommes proposé, dans cette Note, de rapporter les résultats préliminaires de l'étude par XPS des modifications que peuvent subir l'alumine et surtout la phase supportée (NiO), par suite de l'ajoût, au support, de teneurs croissantes en sodium.

Les alumines modifiées ont été préparées par imprégnation à sec, d'une alumine gamma, c'est-à-dire par un volume de solution égal au volume poreux du support (Houdry 0415) ayant une surface de 140 $m^2.g^{-1}$ et un volume poreux de 0,45 $cm^3.g^{-1}$, par une solution de nitrate de sodium, suivie par séchage à 110°C pendant 2 h et calcination à 600°C pendant 12 h.

L'alumine de départ contient déjà une faible quantité de sodium de l'ordre de 0,7 p. cent en poids de Na_2O. Les divers échantillons sont désignés par AlNaX ou X exprime le pourcentage (arrondi à l'entier) de Na_2O en poids sauf pour l'alumine de départ qui est désignée par AlNa 0,5. La teneur exacte en sodium de ces solides W ainsi que leurs surfaces spécifiques sont consignées dans le tableau I.

TABLEAU I

Teneur en Na_2O et surface spécifique des alumines modifiées.

AlNaX	AlNa 0,5	AlNa 1	AlNa 3	AlNa 5	AlNa 7
p. cent Na_2O en poids...	0,7	1,1	2,5	4,7	7,1
$Sm^2.g^{-1}$..............	142	150	127	99	72

La série d'oxydes de nickel supportés a été obtenue à partir des alumines modifiées, par imprégnation à sec par une solution de nitrate de nickel Ni (NO_3), $6H_2O$, suivie par séchage à 110°C pendant 2 h et calcination à 500°C pendant 6 h. Dans tous ces échantillons, la teneur en oxyde de nickel a été maintenue constante et égale à 10 p. cent en poids de NiO calculés par rapport au poids du solide final. Les solides sont désignés par le symbole NiAlNaX. Leurs surfaces spécifiques sont données dans le tableau II.

TABLEAU II

Surface spécifique des oxydes de nickel supportés sur des alumines modifiées.

NiAlNaX	NiAlNa 0,5	NiAlNa 1	NiAlNa 3	NiAlNa 5	NiAlNa 7
$Sm^2.g^{-1}$.......	124	122	143	111	73

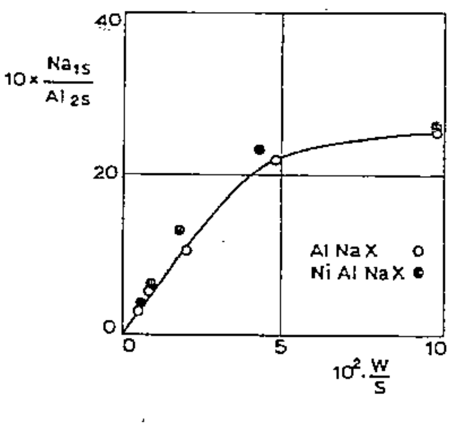
Les spectres XPS sont obtenus à l'aide d'un appareil « ESCA 2 Vacuum Generators » muni d'une anticathode en aluminium. Les conditions opératoires sont les mêmes que celles décrites dans un travail antérieur [8]. La référence utilisée pour calculer les énergies de liaison (E_l) est le carbone de contamination ($E_l = 285$ eV). Les mêmes résultats ont été obtenus lorsqu'on prend comme référence interne le pic d'alumine Al_{2s} ($E_l = 119$ eV). Les bases du calcul des intensités des bandes XPS ont été détaillées dans un travail précédent [8]. Rappelons que le rapport des intensités I_m et I_s de deux pics appartenant respectivement à la phase supportée (modificateur ou NiO) et le support, donne une mesure semi-quantitative du recouvrement de la surface du support ou de la dispersion de la phase supportée.

Les variations du rapport $^I Na_{1s}/^I Al_{2s}$ en fonction de la teneur en sodium de l'alumine modifiée par mètre carré de surface du solide final sont présentées dans la figure 1. La partie linéaire de la courbe montre, en accord avec des résultats antérieurs [5], que le sodium est bien dispersé sur la surface de l'alumine. L'augmentation de la teneur en Na au-delà de 5 p. cent Na_2O entraîne probablement une augmentation de la taille moyenne des cristallites de Na_2O et, par conséquent, une diminution de la fraction du sodium sensible à l'analyse par XPS. Nous avons porté sur la même figure les valeurs des intensités relatives $^I Na_{1s}/^I Al_{2s}$ après dépôt de l'oxyde NiO. Les résultats montrent qu'il n'y a pas de variation sensible du rapport $^I Na_{1s}/^I Al_{2s}$ par suite de la seconde imprégnation. Ceci s'explique aisément si l'on admet que, à la suite de la première imprégnation et de la calcination, le sodium est immobilisé à la surface de l'alumine et que, par conséquent, il y a peu de possibilités de redistribution ou de réarrangement lors de la deuxième imprégnation par le nitrate de nickel.

La figure 2 (courbe *a*) présente les variations du rapport $^I Ni_{2p}/^I Al_{2s}$ en fonction de la teneur en sodium par mètre carré du solide final. On note d'abord une légère diminution du rapport $^I Ni_{2p}/^I Al_{2s}$ suivie d'une augmentation marquée pour les solides riches en sodium. Il y a une

corrélation remarquable entre les variations de $^{I}Ni_{2p}/^{I}Al_{2s}$ et celle de l'énergie de liaison du niveau Ni_{2p} 3/2 ($E_l Ni_{2p}$ 3/2) en fonction de la quantité de sodium (*fig.* 2, courbe *b*).

Une interprétation de ces résultats serait basée sur l'influence du Na sur la dispersion de NiO. Dans les préparations pauvres en sodium, les ions Na^+ seraient échangés avec les protons isolés en surface et agiraient peu sur la dispersion de l'oxyde NiO déposé ultérieurement. Il en résulterait une faible variation du rapport d'intensité $^{I}Ni_{2p}/^{I}Al_{2s}$ et de la valeur de $E_l(Ni_{2p}$ 3/2). Dans les préparations riches en sodium, les ions Na^+ pourraient se trouver sous forme de composé superficiel avec l'alumine ou de microcristaux de Na_2O



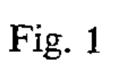


Fig. 1

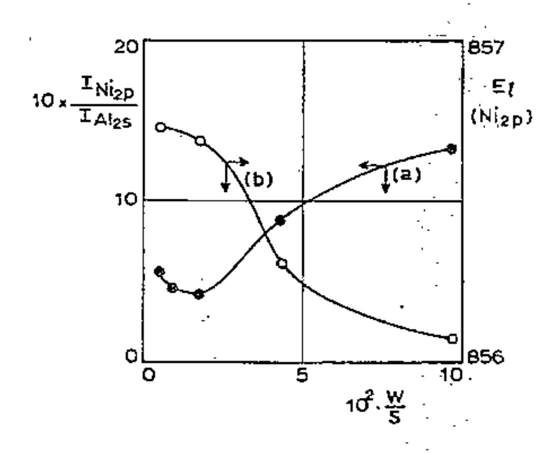


Fig. 2

Fig. 1. — Variation du rapport d'intensité $^{I}Na_{1s}/^{I}Al_{2s}$ en fonction de la teneur en Na_2O par mètre carré de surface du solide modifié. ○ série AlNaX; ● série NiAlNaX.

Fig. 2. — (*a*) Variation du rapport d'intensité $^{I}Ni_{2p}/^{I}Al_{2s}$ en fonction de la teneur en Na_2O par mètre carré de surface du solide supporté; (*b*) variation de l'énergie de liaison E_l du niveau Ni_{2p} 3/2 en fonction de la teneur en Na_2O par mètre carré de surface du solide final.

en interaction avec le support. Ceux-ci pourraient augmenter la dispersion de l'oxyde NiO, en inhibant, par exemple, la migration et le frittage de l'oxyde lors du traitement thermique. Il en résulterait une augmentation du rapport $^{I}Ni_{2p}/^{I}Al_{2s}$ par suite de l'augmentation de la fraction NiO sensible à l'analyse par XPS. La diminution de E_l (Ni_{2p} 3/2) serait alors attribuable à la diminution progressive des centres accepteurs d'électrons due aux interactions de l'alumine avec le sodium.

On peut toutefois remarquer que l'augmentation du rapport $^{I}Ni_{2p}/^{I}Al_{2s}$ pourrait également résulter des modifications de la distribution de la phase riche en nickel, avec accumulation de l'oxyde NiO en surface et sur les embouchures des pores [10]. La diminution de l'E_l (Ni_{2p} 3/2) serait alors liée à la formation des multi-couches de Ni^{2+} ressemblant de plus en plus au Ni^{2+} dans NiO et dont l'énergie de liaison est inférieure ($E_l = 855$ eV).

Une étude similaire du système oxyde de cobalt supporté sur alumine modifiée fera l'objet d'une autre communication [11].

(*) Remise le 2 juillet 1979.

[1] J. P. Damon, J. M. Bonnier et B. Delmon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 449.

[2] K. Tanabe, *Solid Acids and Bases*, Academic Press, 1970.

[3] R. M. Levy et D. J. Bauer, *J. Catal.*, 9, 1967, p. 76.

[4] H. Lafitau, E. Neel et J. C. Clement dans B. Delmon, P. A. Jacobs et G. Poncelet, éd., *Preparation of Catalysts*, Elsevier, Amsterdam, 1976, p. 393.

[5] P. J. Angevine, J. C. Vartuli et W. N. Delgass dans G. C. Bond, P. B. Wells et F. C. Tompkins, éd., *Proceeding of the Sixth International Congress on Catalysis*, The Chemical Society, Burlington, London, 2, 1976, p. 611.

[6] F. P. J. M. Kerkhof, J. A. Moulijn, T. Thomas et J. C. Oudejans dans B. Delmon, P. A. Jacobs, P. Grange et G. Poncelet, ed., *2nd Symposium of Preparation of Catalysts*, Louvain-la-Neuve, 1978, Preprint A 6.

[7] W. H. J. STORK et G. T. POTT, *J. Phys. Chem.*, 78, 1974, p. 2496.
[8] M. HOUALLA, F. DELANNAY et B. DELMON (à paraître).
[9] S. C. FUNG, *A.C.S. Meeting*, Miami Beach, septembre 1978, paper 52.
[10] M. HOUALLA, F. DELANNAY et B. DELMON (à paraître).
[11] A. LYCOURGHIOTIS, C. DEFOSSE, F. DELANNAY et B. DELMON (à paraître).

Groupe de Physicochimie minérale et de Catalyse,
*Université Catholique de Louvain, place Croix-du-Sud-*1, 1348 *Louvain-la-Neuve.*

SPECTROCHIMIE. — *Étude par effet Raman des interactions solvant-soluté dans les solutions aqueuses de fructose, de glucose et de saccharose.* Note (*) de **Mohamed Mathlouthi, Claudine Luu** et **Dang Vinh Luu,** présentée par Alfred Kastler.

Les interactions solvant-soluté en solution aqueuse de fructose, glucose et saccharose sont étudiées en comparant les fréquences Raman caractéristiques de chacun des sucres et de l'eau. Des déplacements en fréquence en fonction de la concentration sont observés pour les vibrations δ (CH_2) et δ (H_2O) des solutions de glucose et de saccharose uniquement. Les rapports des intensités intégrées I (CH_2)/I (H_2O) présentent des discontinuités en fonction de la concentration spécifique de chaque sucre. Les modifications observées en fréquence et en intensité sont interprétées dans un sens de modification de la nature et de la force des liaisons hydrogène qui s'établissent entre eau-eau, eau-sucre ou sucre-sucre.

The solute-solvent interactions in aqueous solutions of fructose, glucose and sucrose are investigated by the comparison of characteristic Raman frequencies of each of the sugars water and the Frequency shifts in function of concentration are observed for δ (CH_2) and δ (H_2O) in glucose and sucrose solutions. The integrated δ (CH_2) to δ(H_2O) intensity ratios show breaks as concentration varies. These breaks are specific for each of the sugars. Frequency and intensity shifts are interpreted as an indication of the modification of the nature and the strength of the hydrogen bonds which takes place between water-water, water-sugar or sugar-sugar.

INTRODUCTION. — Les interactions solvant-soluté en solution aqueuse de protéines ont été, récemment, mises en évidence par spectroscopie Raman ([1]-[2]); mais cette technique n'a pas, à notre connaissance, été appliquée à l'étude des modifications de structure qui ont lieu en solution aqueuse de sucres; seul un travail de Walrafen [3] avait permis, à l'occasion de l'étude de la structure de l'eau, de montrer l'aspect structurant du saccharose par opposition à l'aspect déstructurant de l'urée. Nous avons, dans un travail récent [4], montré que l'effet Raman pouvait permettre d'étudier l'équilibre conformationnel en solution aqueuse du fructose.

Nous nous proposons, dans la présente Note, de comparer les bandes de fréquences caractéristiques de l'eau d'une part et des hydrates de carbone étudiés d'autre part, et d'en dégager une interprétation de la nature des interactions solvant-soluté. Ces interactions sont, probablement, des liaisons hydrogène qui, suivant la concentration, peuvent s'établir d'une façon plus prépondérante entre eau-eau, eau-sucre, ou sucre-sucre.

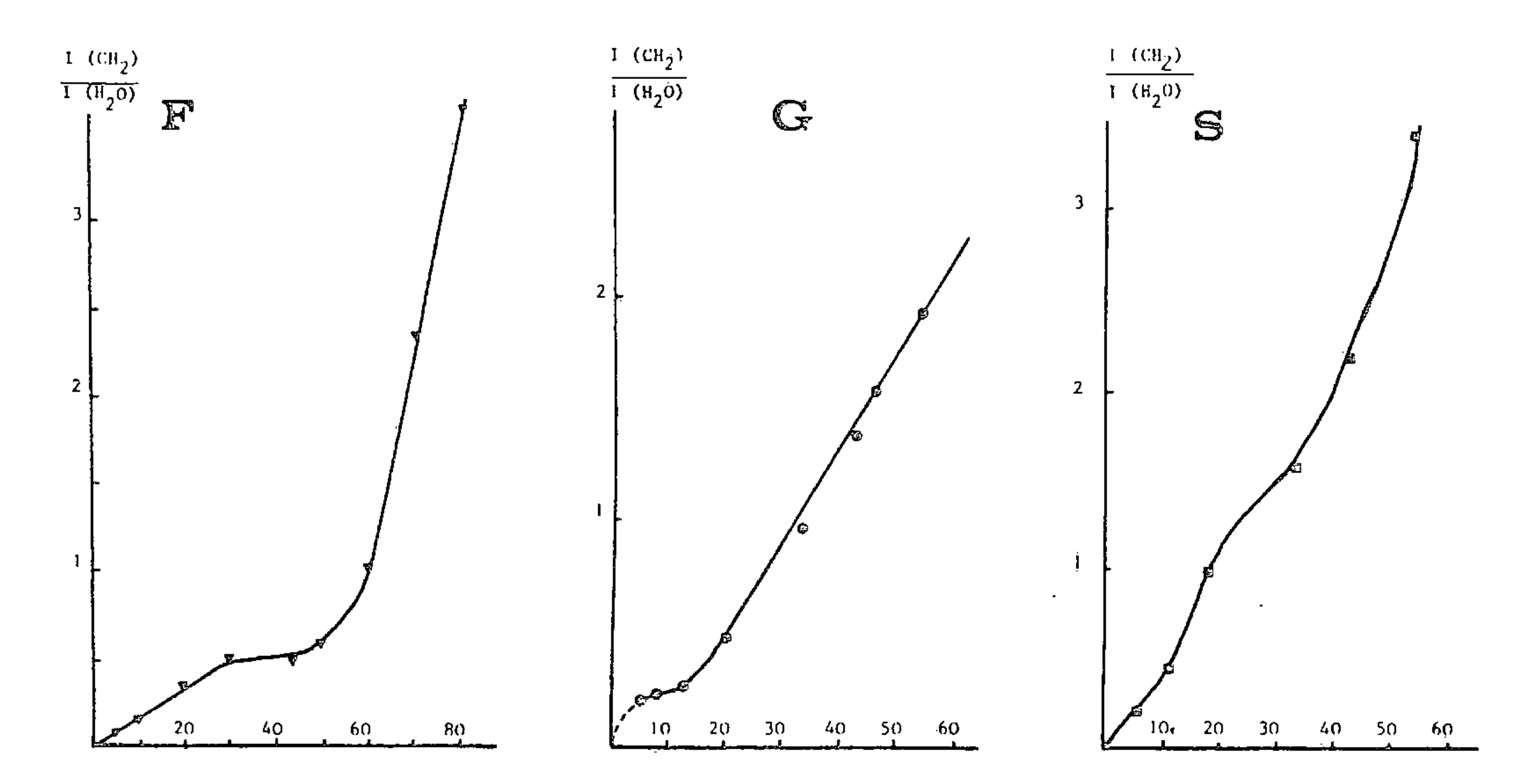
RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — *Matériel et méthode.* — Les conditions d'obtention des spectres Raman-laser ont été décrites dans la précédente Note [4]. Les échantillons sont préparés par la dilution des sucres cristallisés : β-fructose, α-D-glucose anhydre et saccharose (produits « Merck ») dans de l'eau distillée et la filtration sur membrane, puis les concentrations sont contrôlées à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe. Les domaines de concentration étudiés se situent entre 5 % et la saturation à 20°C pour chacun des trois sucres, soit 80 % pour le fructose, 50 % pour le glucose et 66 % pour le saccharose.

RÉSULTATS ET DISCUSSION. — *Domaine de fréquence* 1 400-1 700 cm^{-1}. — Dans ce domaine de fréquences, on trouve la vibration de déformation angulaire de l'eau δ (HOH) et celle de CH_2 δ (HCH). Des déplacements de ces fréquences en fonction de la concentration sont observés sur les spectres du glucose et du saccharose, alors que ces fréquences restent pratiquement constantes dans les solutions de fructose (T1). Ces deux fréquences correspondent au même type de vibration : la déformation angulaire plane de CH_2 à 1 460 cm^{-1} et la déformation angulaire plane de H_2O à 1 640 cm^{-1}.

La comparaison des intensités de ces fréquences de même type et de même nature pour les molécules planes est intéressante, car l'intensité de 1 640 cm^{-1} suit la variation de la

teneur en eau et celle de 1 460 cm^{-1} la variation de la teneur en sucre, en supposant, en première approximation, que eau et sucre sont des molécules indépendantes.

Déplacement en fréquence de 1 460 cm^{-1}. — Étant donné que les groupements CH_2 sont fortement individualisés, l'association du sucre avec l'eau pour former une liaison hydrogène ne doit pas, en principe, les perturber, surtout en fréquence. Or, on constate que dans les solutions de glucose et de saccharose, la fréquence augmente avec la concentration, alors qu'on n'observe pas de modification en fréquence de δ (CH_2) dans la solution de fructose. Ce déplacement en fréquence de δ (CH_2) dans la solution de G et de S lorsque la concentration augmente peut s'expliquer par la prénucléation homogène qui fait apparaître alors,



T_1, Vibrations δ (CH_2) et δ (H_2O) des trois sucres : S, saccharose; G, glucose; F, fructose. Courbes : rapports des intensités intégrées I (CH_2)/I (H_2O) en fonction de la concentration massique de chacun des trois sucres S-G-F.

une structure organisée du sucre et par conséquent un champ de forces cristallin, qui tend à augmenter les fréquences de δ (CH_2), le réseau devenant plus compact. Le phénomène d'association sucre-sucre précédant la nucléation a été mis en évidence dans les solutions de saccharose [5]; une telle association est susceptible d'avoir lieu dans les solutions de glucose qui cristallise plus facilement que le fructose, en de très nombreux mais très fins cristaux, montrant l'existence d'une infinité de centres de nucléation dans la solution. Par contre, on n'observe pas de nucléation du fructose même à des concentrations supérieures à la saturation, les molécules de fructose n'arrivant pas à se débarrasser de l'eau pour se rapprocher afin de former un réseau.

Déplacement en fréquence de 1 640 *cm^{-1}*. — La bande de l'eau située à 1 640 cm^{-1} présente des variations en fréquence et en intensité qui différencient le fructose des deux autres sucres : nous observons une augmentation δ (H_2O) avec la concentration dans les solutions de glucose et de saccharose. On démontre que la fréquence de la vibration de déformation angulaire de l'eau augmente avec la force de liaison hydrogène tandis que celle de la vibration de valence diminue [6]. On pourrait dire que dans les solutions de glucose et de saccharose, à partir d'un certain seuil de concentration, l'association sucre-sucre se renforce et peut

donner naissance à la prénucléation, les molécules de sucre se débarrassant des molécules d'eau, cela a pour effet de renforcer la liaison hydrogène eau-eau.

Par contre, dans les solutions de fructose, la force de liaison hydrogène eau-eau reste très voisine de celle entre eau et fructose et c'est pour cela que la prénucléation n'est pas observée.

TABLEAU

F (Fructose)			G (Glucose)			S (Saccharose)		
C (%)	δ (CH_2)	δ (H_2O)	C (%)	δ (CH_2)	δ (H_2O)	C (%)	δ (CH_2)	δ (H_2O)
5	1 460	1 640	5	1 450	1 614	10,5	1 450	1 622
10	1 460	1 640	10,7	1 452	1 618	18	1 454	1 624
20	1 461	1 642	19,5	1 454	1 620	24,5	1 456	1 624
30	1 459	1 640	32,7	1 455	1 627	33	1 456	1 628
40	1 460	1 640	41.8	1 456	1 630	42,5	1 458	1 634
50	1 459	1 640	45	1 458	1 638	53	1 460	1 640
60	1 460	1 640	50	1 460	1 640	66	1 460	1 640
70	1 460	1 640	54	1 460	1 640	–	–	–
80	1 460	1 640	–	–	–	–	–	–

Rapport I *(CH_2)/I (H_2O).* — La fréquence 1 640 cm peut renseigner sur la distance OH...O, ou indirectement sur la force de la liaison hydrogène de l'eau, mais elle ne peut nous apporter de renseignements précis en ce qui concerne la nature (eau-eau, eau-sucre) et le nombre de ces liaisons. Pour se rendre compte de cet état d'association, on peut se faire une idée en étudiant la variation du rapport de l'intensité intégrée de δ (CH_2) proportionnelle à la teneur en sucre à l'intensité intégrée de δ (H_2O) proportionnelle à l'eau en fonction de la concentration. S'il n'y a pas d'association entre sucre et eau, ce rapport des intensités I (CH_2)/I (CH_2O) varierait linéairement en fonction de la fraction massique

$$C = \frac{\text{sucre}}{\text{sucre} + \text{eau}} \times 100.$$

Les courbes F, G et S montrent le graphique de la variation de ce rapport dans les solutions de fructose, de glucose et de saccharose. Ces courbes présentent des cassures qui semblent être spécifiques de chaque sucre : la cassure se situe entre 30 et 50 % pour le fructose, 10 à 20 % pour le glucose et 25 à 35 % pour le saccharose. La courbe F suggère que dans les solutions de fructose, la prépondérance des associations eau-eau s'observe jusqu'à C = 30 %; ensuite, nous passons par un palier qui pourrait être expliqué par l'égalité des chances d'avoir des liaisons eau-eau ou eau-fructose et ce n'est qu'à partir de 50 % que la probabilité de formation de liaisons hydrogène entre molécules de fructose devient plus grande. De la même façon, nous interprétons les courbes G_3 et S_4 relatives au glucose et au saccharose. Nous pourrions dire que les interactions solvant-soluté dans les solutions de fructose, de glucose et de saccharose sont, probablement, dominées en grande partie par liaisons hydrogène dont le nombre et la nature dépendent de la concentration. Ces interactions sont spécifiques de chaque sucre.

CONCLUSION. — Les interactions eau-sucre en solution aqueuse ont été étudiées par d'autres techniques ([7]-[12]) que l'effet Raman-Laser. Ces études ont, généralement, été conclues par un nombre d'hydratation spécifique de chaque sucre.

Plutôt que d'essayer de faire un modèle statique d'un phénomène aussi dynamique que l'établissement et la rupture des liaisons hydrogène entre eau-eau, eau-sucre et sucre-sucre, nous avons tenté de décrire l'effet global intégré sous les bandes des vibrations $\delta (H_2O)$ et $\delta (CH_2)$.

Les comparaisons des intensités intégrées et des fréquences caractéristiques des vibrations de H_2O d'une part, du fructose, du glucose et du saccharose d'autre part, nous ont permis de voir des modifications avec la concentration qui sont caractéristiques de chacun des trois sucres. En particulier, il apparaît que le comportement du fructose se distingue de celui du glucose et du saccharose. Les résultats obtenus par effet Raman sont en accord avec les propriétés physiques des solutions des trois sucres (solubilité notamment), ainsi qu'avec les températures de fusion : le fructose fond à 95-104°C, le glucose anhydre à 146°C et le saccharose à 186°C. Le fait que le fructose ait une température du fusion pratiquement égale à la température d'ébullition de l'eau nous incite à croire qu'il faut autant d'énergie pour dissocier deux molécules de fructose que pour rompre la liaison entre deux molécules d'eau.

(*) Remise le 18 juin 1979.

[1] F. CAVORTA, M. P. FONTANA et A. VECLI, *J. Chem. Phys.*, 65, n° 9, 1976, p. 3635.
[2] S. R. SAMANTA et G. E. WALRAFEN. *J. Chem. Phys.*, 8, n° 7, 1978, p. 3313.
[3] G. E. WALRAFEN, *J. Chem. Phys.*, 44, n° 10, 1966, p. 3726.
[4] M. MATHLOUTHI, Cl. LUU et D. V. LUU, *Comptes rendus* 288, série C, 1979, p. 359.
[5] N. TIKHOMIROFF, *Ind. Agri. Alim.*, 82, n°s 7-8, 1965, p. 755.
[6] D. V. LUU, *Thèse*, Montpellier, 1970.
[7] M. A. KABAYAMA, D. PATTERSON et L. PICHE, *Canad. J. Chem.*, 36, 1958, p. 557.
[8] F. FRANKS, D. S. REID et A. SUGGETT, *J. Sol. Chem.*, 2, n° 2/3, 1973, p. 99.
[9] M. J. TAIT, A. SUGGETT, F. FRANKS, ABBLETT et P. A. QUICKENDEN, *J. Sol. Chem.*, 1, n° 2, 1972, p. 131.
[10] J. M. HARVEY, M. C. SYMONS et R. J. NAFTALIN, *Nature*, 261, n° 5559, 1976, p. 435.
[11] A. SUGGETT, *J. Sol. Chem.*, 5, n° 1, 1976, p. 33.
[12] S. BOCIEK et F. FRANKS, *J. Chem. Soc. Farad I*, 2, 1979, p. 262.

M. M. : *Institut universitaire de Technologie, Biologie appliquée, Université de Dijon*, B.P. n° 510, 21014 *Dijon Cedex;*
C. L. et D. V. L. : *Laboratoire de Spectroscopie Raman, Université des Sciences et Techniques du Languedoc*, 34060 *Montpellier.*

CHIMIE DU SOLIDE. — *Sur de nouveaux conducteurs ioniques de formule* $Na_{1+x}Zr_{2-x}In_x(PO_4)_3$ $(0 \leqq x \leqq 1{,}85)$.

Note (*) de **Robert Brochu, Fatima Cherkaoui, Claude Delmas, Roger Olazcuaga** et **Gilles Le Flem,** transmise par Paul Hagenmuller.

La conductivité de l'ion sodium dans la solution solide à squelette tridimensionnel $Na_{1+x}Zr_{2-x}In_x(PO_4)_3$ $(0 \leqq x \leqq 1{,}85)$ augmente très fortement avec x. Cette évolution est comparée à celle de la solution solide homologue $Na_{1+x}Zr_2(PO_4)_{3-x}(SiO_4)_x$.

The 3D-solid solution $Na_{1+x}Zr_{2-x}In_x(PO_4)_3$ $(0 \leqq x \leqq 1.85)$ *has been investigated. The sodium ion conductivity increases strongly with sodium content. It is compared with the conductivity of the homologous solid solution* $Na_{1+x}Zr_2(PO_4)_{3-x}(SiO_4)_x$.

Au cours des dernières années divers auteurs ont montré que certaines structures à squelette tridimensionnel pouvaient comporter une mobilité élevée de l'élément alcalin [1]. La probabilité de blocage du mouvement des ions dans le matériau réel par des impuretés non mobiles ou des joints de grains diminue quand la dimensionnalité du mouvement augmente.

Parmi les différents types structuraux étudiés, ceux dérivant de $NaZr_2(PO_4)_3$ semblent très prometteurs. La structure de ce phosphate peut être décrite comme un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres ZrO_6 et de tétraèdres PO_4 [2]. A température ordinaire les ions sodium occupent la totalité des sites (**6** *b*) de la structure (groupe spatial R $\bar{3}$ *c*). Il existe par ailleurs une position cationique (**18** *e*) complètement vacante pour cette composition. Mais J. B. Goodenough, H. Y.-P. Hong et J. A. Kafalas ont montré lors de l'étude de la solution solide $Na_{1+x}Zr_2(PO_4)_{3-x}(SiO_4)_x$ $(0 \leqq x \leqq 3)$ que la substitution du groupement PO_4 par un groupement SiO_4 permettait d'insérer des ions alcalins dans les sites (**18** *e*) [3]. La conductivité ionique élevée de ces matériaux les rend concurrentiels de l'alumine β dans son domaine d'application.

Par ailleurs la substitution de l'ion Zr^{4+} par un ion pentavalent permet de créer des lacunes dans les sites (**6** *b*) comme l'ont montré R. D. Shannon et coll. lors de l'étude des systèmes $A_{1-x}M_{2-x}N_x(PO_4)_3$ (A = Li, Na; M = Zr, Hf; N = Nb, Ta) $(0 \leqq x \leqq 1)$ [4].

Enfin l'étude structurale sur monocristal de $Na_{4,5}Yb_{1,5}(PO_4)_3$ réalisée par R. Salmon et coll. au Laboratoire a permis de montrer qu'il était également possible d'insérer un excès de sodium dans ce type de structure en substituant l'ion tétravalent par un ion trivalent [5].

Afin de généraliser ce résultat nous avons réalisé une étude cristallochimique des phases $Na_3M_2^{III}(PO_4)_3$. Celles-ci n'ont été obtenues que pour les cations trivalents de faible taille (M = Ti, V, Cr, Fe) [6]. Elles forment avec $NaZr_2(PO_4)_3$ des solutions solides continues de formule $Na_{1+x}Zr_{2-x}M_x^{III}(PO_4)_3$ $(0 \leqq x \leqq 2)$. Pour des ions trivalents plus volumineux la substitution n'est pas totale : $x \leqq 1{,}85$ pour M = In et $x \leqq 1{,}90$ pour M = Yb à 950°C.

Nous avons entrepris l'étude de la conductivité ionique des solutions solides relatives au chrome, à l'indium et à l'ytterbium [7]. Le choix de ces trois éléments de taille et de caractère électropositif très différents permettra de préciser les paramètres qui conditionnent la mobilité dans ce type de matériaux. Nous décrirons dans cette Note les premiers résultats relatifs à l'indium.

PRÉPARATION. — Les matériaux ont été obtenus selon la méthode générale de préparation des phosphates. La réaction s'écrit :

$$(1+x)\,Na_2CO_3 + x\,In_2O_3 + (4-2x)\,ZrO_2 + 6\,(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow 2\,Na_{1+x}Zr_{2-x}In_x\,(PO_4)_3 + 12\,NH_3 \nearrow + 9\,H_2O \nearrow + (1+x)\,CO_2 \nearrow.$$

Trois traitements thermiques, entrecoupés de broyages sont nécessaires pour que la réaction soit complète : 15 h à 250°C, 15 h à 800°C et 2 jours à 950°C. Les phosphates obtenus sont de couleur blanche. Dans ces conditions opératoires on n'obtient de solution solide que pour $x \leqq 1{,}85$.

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — Les spectres de poudre ont été indexés dans le système hexagonal (groupe spatial $R\bar{3}c$). La figure 1 montre l'évolution des paramètres

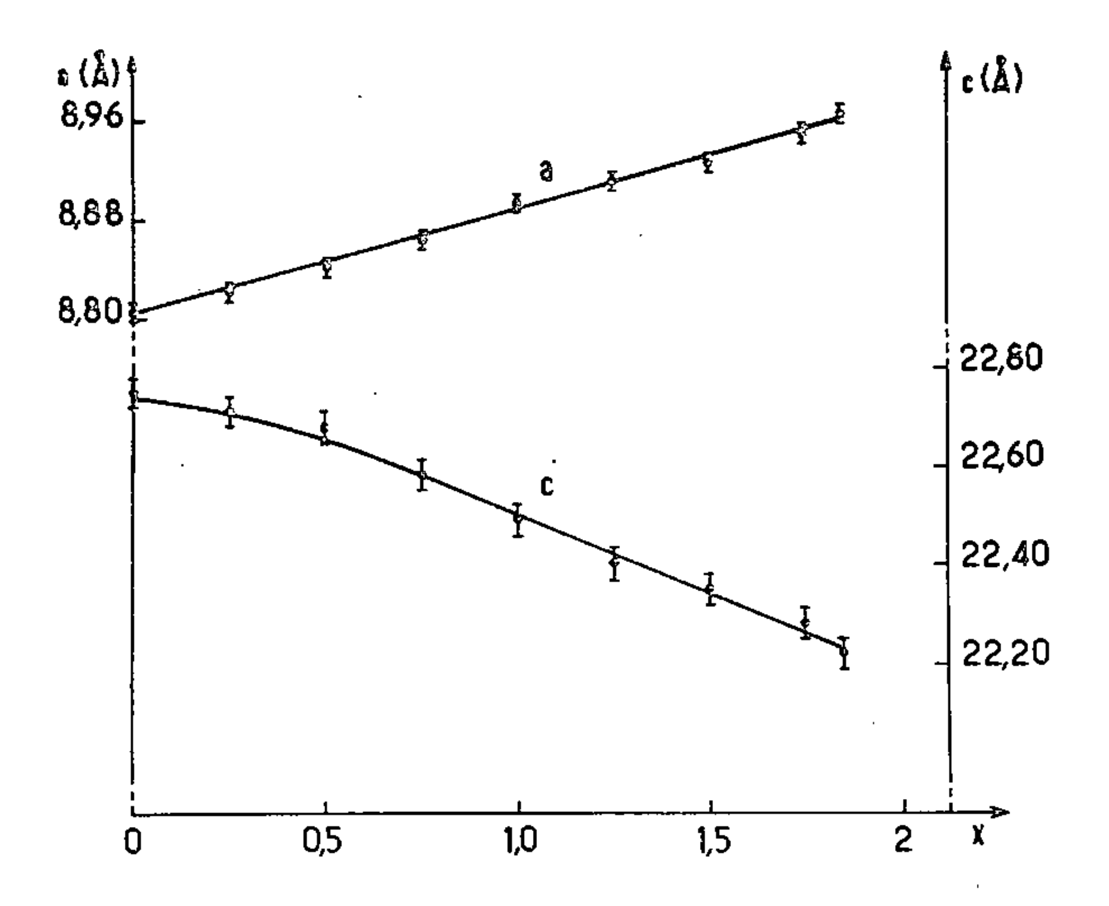


Fig. 1. — Variation des paramètres cristallins de la phase $Na_{1+x}Zr_{2-x}In_x\,(PO_4)_3$ en fonction de la composition.

avec x : à la croissance de a s'oppose une diminution de c, le volume de la maille augmentant très légèrement ($\Delta V \leqq 1\,\%$). La comparaison de ces variations avec celles que nous avons obtenues dans les systèmes relatifs au chrome et à l'ytterbium [7] et celles observées par R. D. Shannon et coll. pour la solution solide $Li_{1-x}M_{2-x}Ta_x\,(PO_4)_3$ (M = Zr, Hf) [4] montre que la croissance du paramètre a peut être attribuée à la différence de taille entre les ions In^{3+} ($r = 0{,}79$ Å) et Zr^{4+} ($r = 0{,}72$ Å) [8]. A cet effet stérique se superpose, selon l'axe c, une diminution des répulsions électrostatiques entre ions lourds voisins lorsque x croît. Ce dernier facteur est prépondérant et entraîne la décroissance du paramètre c.

ÉTUDE DE LA CONDUCTIVITÉ. — La conductivité a été déterminée par la méthode du tracé des impédances complexes sur des céramiques de compacité voisine de 85 %. La figure 2 donne la variation du logarithme de la conductivité avec l'inverse de la température pour diverses compositions. Les énergies d'activation sont pratiquement constantes dans le domaine de composition étudié : leur valeur moyenne est égale à 0,45 eV.

Nous avons représenté à la figure 3 la variation du logarithme de la conductivité à 500 K en fonction du taux de substitution. Lorsque x croît la variation de la conductivité est bien supérieure à celle du produit $c\,(1-c)$ dont dépend le nombre de porteurs.

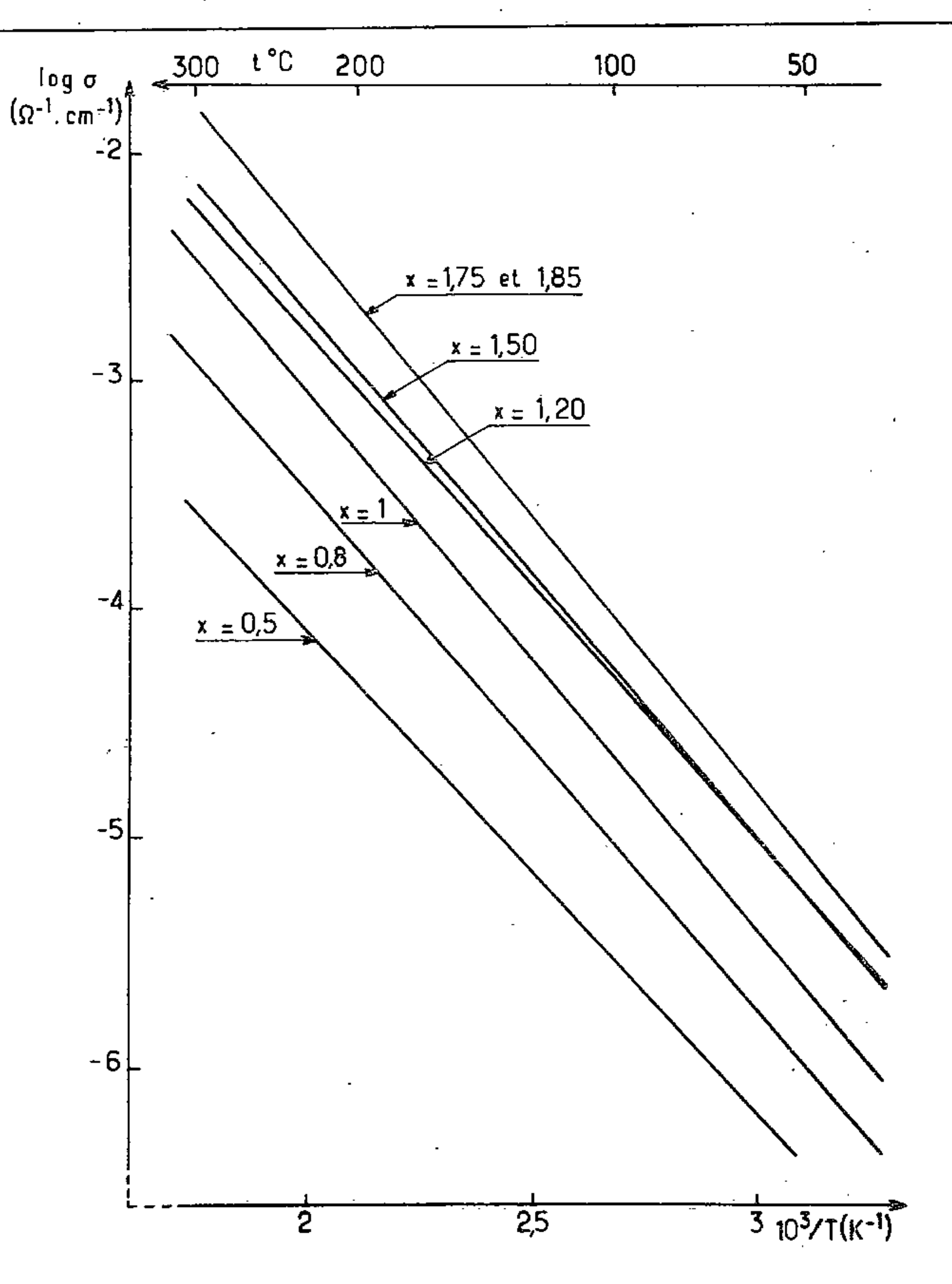


Fig. 2. — Variation du logarithme de la conductivité avec l'inverse de la température absolue pour diverses compositions de la solution solide $Na_{1+x}Zr_{2-x}In_x(PO_4)_3$.

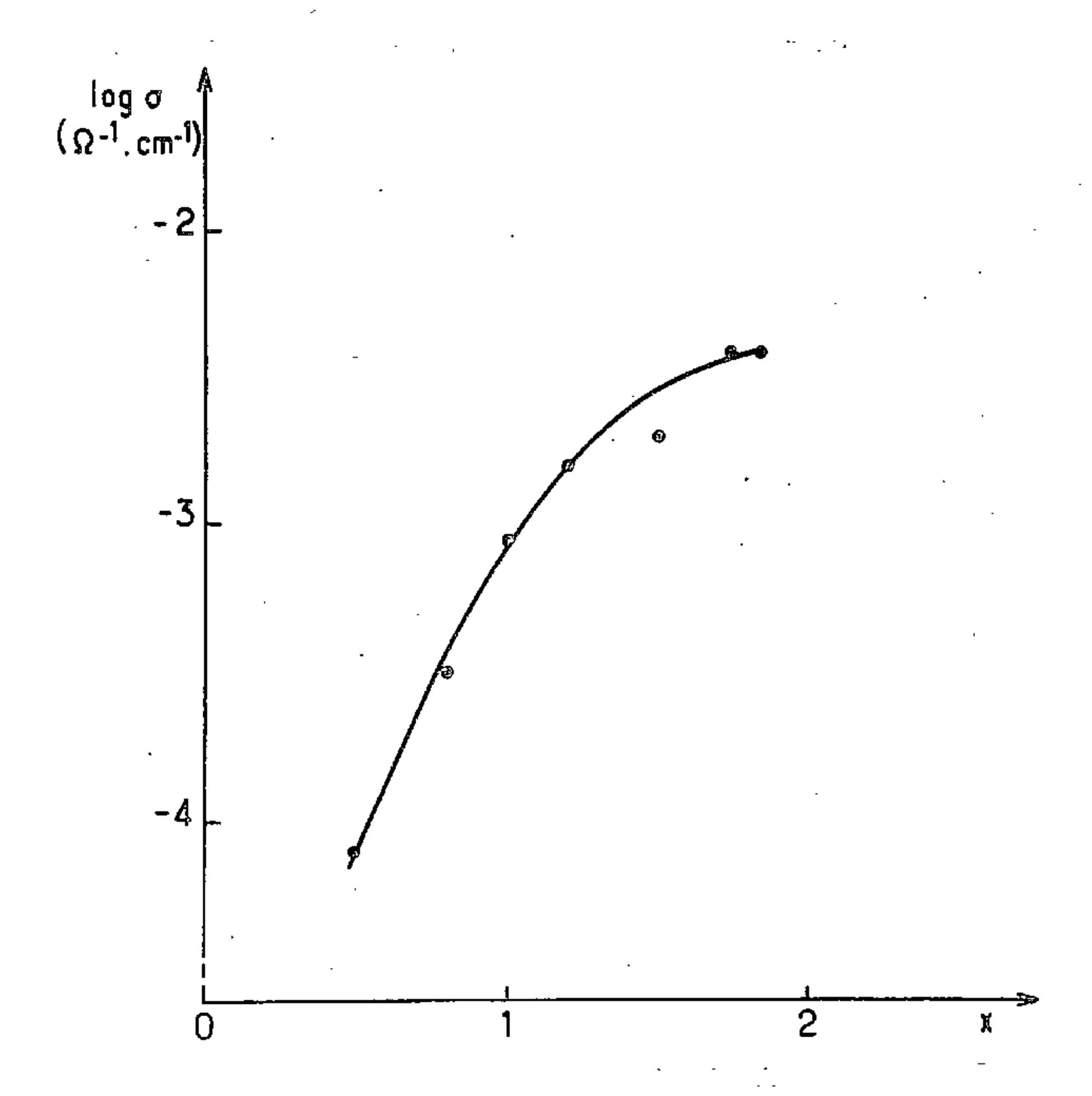


Fig. 3. — Variation de la conductivité à 500 K avec le taux de substitution.

Dans le réseau considéré une diffusion à longue distance des ions alcalins impose que leur migration s'effectue simultanément par les sites (**6** *b*) et (**18** *e*). Ceux-ci occupent cependant préférentiellement les positions (**6** *b*) puisqu'à 300 K l'étude par diffraction X de $NaZr_2(PO_4)_3$ place tous les ions Na^+ dans ce site.

La forte mobilité observée pour les valeurs élevées de x impliquerait dans $Na_{1+x}Zr_2(PO_4)_{3-x}(SiO_4)_x$, selon J. B. Goodenough et coll., que le site (**6** *b*) subit une déstabilisation. Les auteurs en déduisent que les ions alcalins sont alors délocalisés dans les deux types de sites. L'accroissement de la conductivité avec x qui en résulterait serait dû à une dilatation de la maille élémentaire [3].

En revanche dans le système relatif à l'indium le volume élémentaire reste pratiquement constant dans tout le domaine de composition. On est tenté de supposer que l'absence de toute variation mesurable de l'énergie d'activation quand x augmente implique que le mécanisme de conduction ne subit pas de modification malgré l'accroissement de covalence du squelette oxygéné. On peut penser que c'est l'augmentation du nombre d'ions sodium, donc leur répulsion, qui accroît leur mobilité à température donnée.

La comparaison de l'ensemble des résultats relatifs aux phases du chrome, de l'indium et de l'ytterbium permettra de mieux préciser l'influence des facteurs stériques et électrostatiques sur la conductivité.

(*) Remise le 26 juin 1979.

[1] P. HAGENMULLER et W. VAN GOOL, *Solid Electrolytes*, Academic Press, New York, 1978.

[2] L. O. HAGMAN et P. KIERKEGAARD, *Acta Chem. Scand.*, 22, 1968, p. 1822.

[3] J. B. GOODENOUGH, H. Y.-P. HONG et J. A. KAFALAS, *Mat. Res. Bull.*, 11, 1976, p. 203.

[4] R. D. SHANNON, B. E. TAYLOR, A. D. ENGLISH et T. BERZINS, *Electrochimica Acta*, 22, 1977, p. 783.

[5] R. SALMON, C. PARENT, M. VLASSE et G. LE FLEM, *Mat. Res. Bull.*, 14, 1979, p. 85.

[6] C. DELMAS, R. OLAZCUAGA, F. CHERKAOUI, R. BROCHU et G. LE FLEM, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 169.

[7] C. DELMAS, J. C. VIALA, R. OLAZCUAGA, R. BROCHU, F. CHERKAOUI, G. LE FLEM et P. HAGENMULLER, *Mat Res. Bull.* (en cours de parution).

[8] R. D. SHANNON et C. T. PREWITT, *Acta Cryst.*, B 25, 1969, p. 925.

R. B. et F. C. : *Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Université Mohammed-V, avenue Moulay-Chérif, Rabat, Maroc.*

C. D., R. O. et G. L. F. : *Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux-I,* 351, *cours de la Libération,* 33405 *Talence Cedex.*

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Théorie des graphes chimiques : méthode Darc/Pelco. Proférence des corrélations de topologie-information et analyse de fiabilité.* Note (*) de **Jacques-Émile Dubois, Christiane Mercier** et **Yves Sobel,** transmise par Georges Champetier.

La proférence PR introduite avec la méthode Darc/Pelco est nuancée d'après la confiance à accorder aux prévisions. Elle est développée en proférences PR_k^j dont la fiabilité F_k^j est estimée sur une échelle définie selon deux critères d'interpolation. L'un, formel, exprime le niveau k de complexité des sites structuraux pris en compte. L'autre, pragmatique, exprime le degré j de régularité de variation du comportement.

The proference PR introduced by the Darc/Pelco method is differentiated according to prediction reliability in PR_k^j proferences whose reliability F_k^j is evaluated according to a scale defined by two interpolation criteria. One of these, formal, expresses the k level of complexity of the structural sites being considered. The other, pragmatic, expresses the degree j of comportment variation regularity.

Diverses théories régissent les approches actuelles des relations structure-comportement. Il apparaît souvent difficile d'analyser et de faire progresser ces théories sans évaluer leurs mérites en relation avec les objectifs poursuivis : *interprétation* des phénomènes, recherche d'*aptitude prévisionnelle* ou *planification* de l'expérimentation. Si l'interprétation et la planification reposent le plus souvent sur certaines aptitudes prévisionnelles de façon sous-jacente, il est utile de dégager ces dernières de façon explicite. Or, l'aptitude prévisionnelle pose le problème de la *confiance à accorder aux prévisions*, de leur *fiabilité*. En effet, il existe des structures pour lesquelles les relations permettent une prévision formelle à laquelle on ne peut accorder une confiance précise :

— soit parce que la structure prédite est trop éloignée du domaine structural de référence;

— soit parce que la variation du comportement en fonction des modifications structurales présente une irrégularité.

Le concept d'hyperstructure dans le système Darc et la méthode Darc/Pelco permettent de maîtriser chacune de ces deux grandes causes de non fiabilité des prévisions par l'introduction de nuances dans le concept de proférence. En effet, dans le système Darc [1], les structures S d'une population P expérimentale ou de référence sont placées dans un espace lui-même structuré, appelé *hyperstructure HS* (*fig.* 1) où on peut déterminer des voisinages et délimiter des domaines reflétant des *similitudes structurales* [2]. La *génération synchrone S/HS* des structures et de l'hyperstructure permet de situer d'une manière non ambiguë les structures à prédire par rapport aux structures expérimentales. Les structures engendrées à partir de P constituent la population complète $\tilde{P}$ couverte par l'étude. Elles sont localisées dans l'hyperstructure HS ($\tilde{P}$, *am*) où les chemins de génération des structures de $\tilde{P}$ suivent la relation de voisinage *am* exprimant les similitudes structurales [2]. Dans la méthode Darc/Pelco [3], l'évolution du comportement est évaluée en relation avec les modifications structurales — adjonction de sites ordonnés — à l'aide de la *génération synchrone S/HS/I* de l'information associée I. La *relation de Topologie-Information* [3] qui exprime ce synchronisme permet de retrouver la valeur de l'information I associée aux structures de P, de prévoir celle des structures de $\tilde{P}-P$ et de délimiter les domaines de variation régulière. Le problème de la fiabilité des prévisions est lié ici aux concepts d'*interpolation* au niveau S/HS puis au niveau S/HS/I.

Dans cette Note nous développons les bases de notre estimation de la fiabilité des prévisions en explicitant le concept général de proférence PR introduit dans la méthode Darc/Pelco. La fiabilité de chaque prévision est évaluée, à partir de critères d'interpolation plus ou moins stricts, sur une échelle bidimensionnelle. La proférence PR est organisée

en fonction de la fiabilité mesurée sur cette échelle. L'analyse est limitée ici aux populations où l'environnement antérieur minimal [3] est toujours connu : c'est donc l'environnement antérieur maximal $\mathscr{E}_{AM}$ qui détermine la fiabilité.

I. Notion et proposition d'une échelle de fiabilité des prévisions. — La détermination de la fiabilité des prévisions repose sur le *concept d'interpolation structurale* par analogie avec le concept classique d'interpolation d'une fonction mathématique.

Principe. — La prévision de la valeur de l'information associée à une structure S est obtenue de façon *fiable* à partir des informations associées aux structures de P, si S ne contient comme *sites* que ceux existant dans des structures de P : elle est alors obtenue par interpolation structurale.

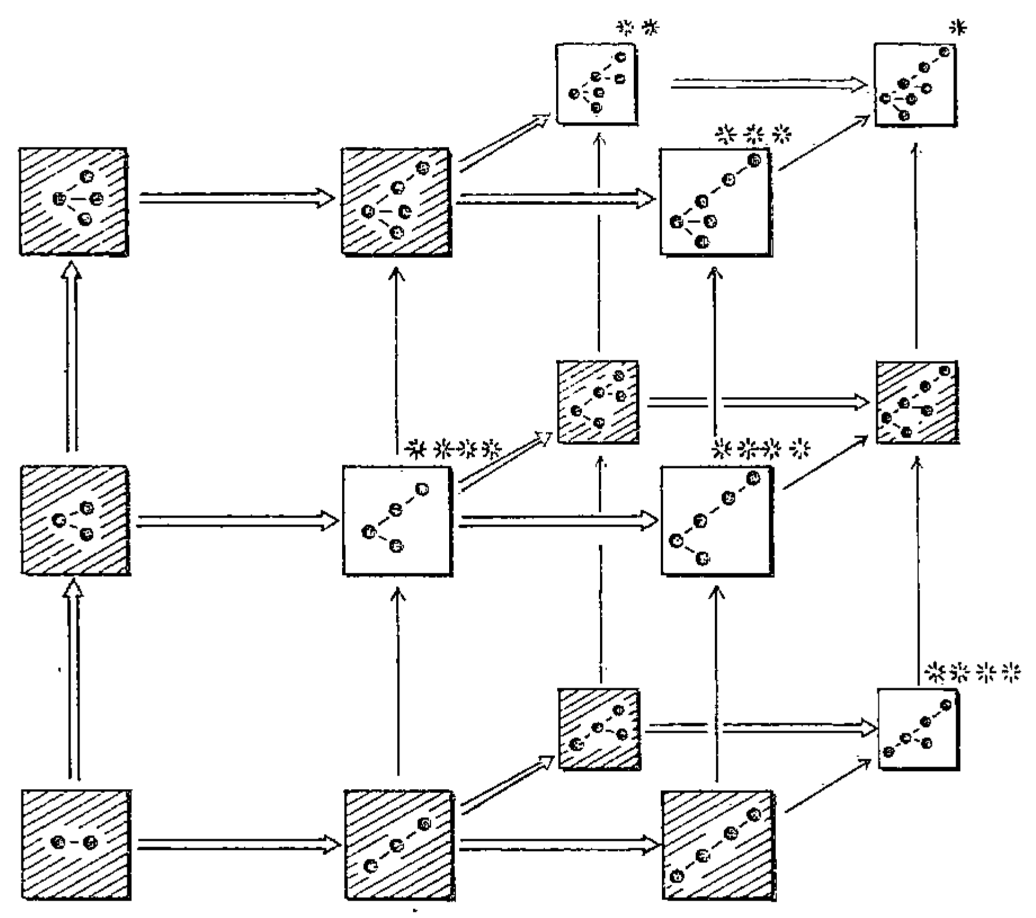


Fig. 1. — Hyperstructure formelle pondérée par la fiabilité de la proférence, modèle inspiré d'un exemple réel [4]. La population $\tilde{P}$ est engendrée lors de la génération de l'hyperstructure HS ($\tilde{P}$, *am*) à partir de la population de référence P (cases hachurées). Toutes les structures nouvelles (cases blanches) sont prévisibles avec une fiabilité minimale F_{min} (*). La fiabilité maximale F_{max} (****) est atteinte pour les antériomorphes des structures de P. Les fiabilités intermédiaires (** et ***) résultent de l'analyse de l'information I dans l'espace S/HS/I.

Le terme site regroupe les sites primaires et les cosites : un *site primaire* exprime la plus petite modification formelle envisagée lors de la génération synchrone S/HS; un *cosite* désigne la présence simultanée de plusieurs sites primaires dont chacun pourrait exister indépendamment des autres. Les nuances de fiabilité sont liées au nombre et à la nature des cosites considérés. Lorsque la prévision résulte d'une interpolation structurale au niveau des sites primaires uniquement *la fiabilité est minimale et notée* F_{min}. Lorsque l'interpolation prend en compte tous les sites *la fiabilité est maximale et notée* F_{max}. Cette interpolation assure l'encadrement de l'environnement antérieur $\mathscr{E}_A$ par l'environnement antérieur minimal $\mathscr{E}_{Am}$ et l'environnement antérieur maximal $\mathscr{E}_{AM}$ [3].

Entre ces deux fiabilités extrêmes, F_{min} et F_{max}, on définit *une échelle de fiabilité bidimensionnelle en forme de treillis* qui attribue à la prévision associée à une structure une fiabilité caractérisée par un niveau et un degré de fiabilité (*fig.* 2). *Le niveau de fiabilité* reflète dans quelle mesure la structure à prévoir est entourée par les structures expérimentales dans HS (synchronisme S/HS). Il est défini à partir du niveau de complexité des sites. Le *degré de fiabilité* nuance ces considérations dans le cas où l'évolution du comportement le long de

l'hyperstructure est suffisamment régulière (synchronisme S/HS/I). Le degré de fiabilité de la prévision associée à une structure S est défini à partir du degré de fiabilité de l'estimation de la perturbation [3] associée à chaque site de S.

Définitions. — 1. Les sites primaires sont dits *sites de niveau de complexité* 1; les cosites sont dits *sites de niveau de complexité k* ($k \geqq 2$) s'ils font intervenir k sites primaires simultanément.

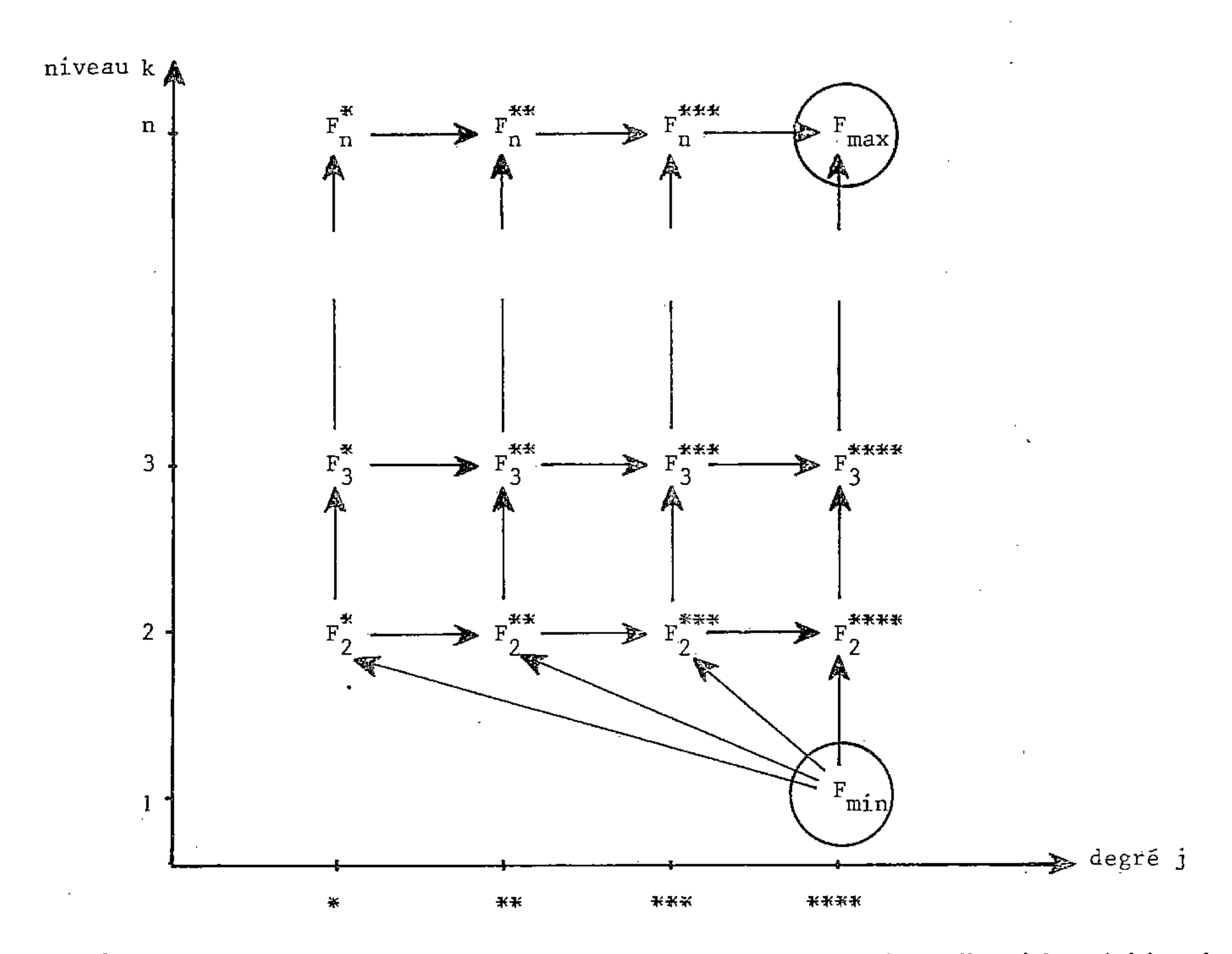


Fig. 2. — Échelle de fiabilité bidimensionnelle en forme de treillis. L'échelle attribue à la prévision de l'information I associée à chaque structure une fiabilité caractérisée par un niveau et un degré. Elle s'étend de $F_{min} = F_1^{****}$ à $F_{max} = F_n^{****}$ où n est le niveau du site le plus complexe. Les flèches sont orientées dans le sens de la fiabilité croissante.

2. *La perturbation associée à un site* (de niveau de complexité 1 ou plus) est estimée avec *une fiabilité de degré j* :

— j=****, si le site existe dans au moins une structure de P;

— j=*** ou **, si l'estimation relève d'hypothèses déduites de la régularité observée dans la variation du comportement en fonction des modifications structurales;

— j=*, si l'estimation relève d'hypothèses *a priori*.

3. *La prévision associée à une structure* S *possède une fiabilité de degré j au niveau k, notée* F_k^j, si les perturbations associées aux sites de niveau de complexité 1 à k de S sont estimées avec un degré de fiabilité au moins égal à j : la prévision résulte alors d'une *interpolation de degré j au niveau k.*

4. *L'échelle de fiabilité* est constituée par l'ensemble des échelons F_k^j; elle est munie d'une structure de treillis à l'aide d'une relation d'ordre partiel : la prévision de la valeur de l'information associée à une structure est d'autant plus fiable que le niveau et le degré de fiabilité sont plus élevés : $F_k^j \leqq F_{k'}^{j'} \Leftrightarrow k \leqq k'$ et $j \leqq j'$ (*fig.* 2).

II. ORGANISATION DE LA PROFÉRENCE EN TERMES DE FIABILITÉ. — La proférence [3] $PR = \tilde{P} - P$ est développée en proférences de fiabilité décroissante correspondant à chaque échelon de fiabilité F_k^j. Généralement, moins la fiabilité exigée est élevée, plus la proférence correspondante est étendue.

Définition. — La *proférence* PR_k^j *de fiabilité* F_k^j comprend l'ensemble des structures dont la valeur de l'information associée est prévue avec une fiabilité *au moins égale à* F_k^j.

Certaines proférences ont une importance particulière dans les applications usuelles :

— la proférence de fiabilité minimale recouvre toute la proférence PR pour les populations où l'environnement antérieur minimal est connu pour tous les sites primaires : $PR_1^{****} = PR_{min} = PR$;

— la proférence de fiabilité maximale comprend l'ensemble des antériomorphes [2] des structures de la population de référence P : $PR_n^{****} = PR_{max} = \mathcal{P}_{\mathcal{A}m}(P)$;

— les proférences PR_2^j de fiabilité F_2^j, qui tiennent compte des cosites de niveau 2, possèdent une fiabilité suffisante dans de nombreuses applications.

La proférence peut être étendue aux structures dont les prévisions résultent *d'extrapolations* au niveau des sites primaires compte tenu d'hypothèses inductives ou *a priori*. La *pseudo-proférence* PR_ψ qui en résulte englobe des pseudo-proférences de fiabilité F_1^* à F_n^{***}. Dans ce cas, l'échelle de fiabilité ne comporte aucun échelon correspondant au degré de fiabilité maximale**** et la fiabilité de degré* est hasardeuse.

L'estimation de la fiabilité de la prévision de l'information associée à chaque structure engendre donc une organisation ordonnée de la proférence PR. Si le niveau de fiabilité correspond à un critère d'interpolation *formel* clairement défini, le degré relève d'un critère *pragmatique*, présenté ici schématiquement. Son mode de calcul sera précisé ultérieurement à partir d'exemples illustrant des situations typiques pouvant conduire à une classification. Une discussion approfondie des notions présentées suppose leur extension aux populations où certains environnements antérieurs minimaux ne sont pas connus. Cette étude sera exposée prochainement.

L'évaluation de la fiabilité mesure *l'impact du choix des données* sur la prédiction de comportement à partir de la structure. Elle intervient aussi dans l'estimation de la fiabilité d'une *élucidation* de structure à partir du comportement ou du résultat d'une recherche de structures à comportement optimal. Elle trouve son application dans le poids à attribuer à un argument d'interprétation et dans la prise en compte du gain d'information fiable à escompter dans une planification de l'expérimentation.

(*) Remise le 9 juillet 1979, acceptée, le 9 juillet 1979.

[1] J. E. DUBOIS, D. LAURENT et H. VIELLARD, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 764; J. E. DUBOIS, *Isr. J. Chem.*, 14, 1975, p. 17.

[2] J. E. DUBOIS, D. LAURENT, A. PANAYE et Y. SOBEL, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 851; *Ibid*, 281, série C, 1975, p. 687.

[3] J. E. DUBOIS, D. LAURENT et A. ARANDA, *J. Chim. Phys.*, 70, 1973, p. 1608 et 1616.

[4] J. E. DUBOIS, C. MERCIER et Y. SOBEL, *J. Med. Chem.* (à paraître).

Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes de l'Université Paris-VII, associé au C.N.R.S., 1, rue Guy-de-la-Brosse, 75005 Paris.

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude structurale de la tiaménidine base* ($C_8H_{10}N_3SCl$).

Note (*) de **Jean-Michel Leger, Daniel Hickel** et **Alain Carpy**, présentée par Jean Wyart.

Système rhomboédrique, groupe spatial R $\bar{3}$ avec :

$$a=b=c=13{,}91\ (1)\ \text{Å};\quad \alpha=\beta=\gamma=115{,}16\ (4)°;\quad Z=6,$$

6 288 réflexions mesurées dont 4 321 observées.

Résolution de la structure par les méthodes directes dans le système triclinique (groupe spatial P $\bar{1}$, avec trois molécules indépendantes).

Passage au système rhomboédrique R $\bar{3}$ et affinement jusqu'à R = 0,10. Le cycle thiazole occupe une position statistique.

Trigonal system, space group R $\bar{3}$ *with:*

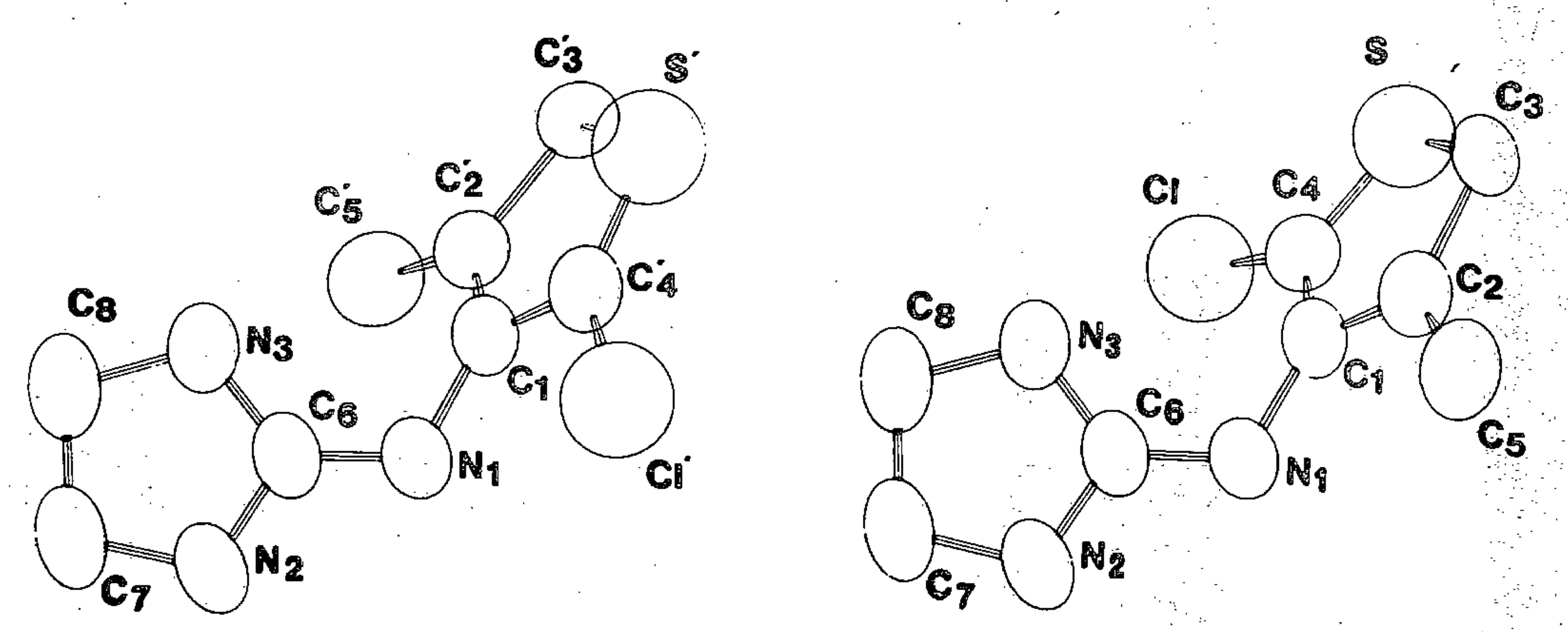
$$a=b=c=13.91\ (1)\ \text{Å},\quad \alpha=\beta=\gamma=115.16\ (4)°;\quad Z=6$$

6,288 *measured reflections*, 4,321 *observed.*

Resolution of the structure in the triclinic system by direct methods (space group P $\bar{1}$ *with three independent molecules). Refinement in the trigonal system, space group R* $\bar{3}$ *to an R factor of* 0.10.

The thiazol ring occupies a statistical position.

Dans le cadre d'une étude générale de médicaments à action antihypertensive, dérivés de la clonidine ([1], [2], [3]) la structure cristalline de la tiaménidine base (Hoechst) est envisagée dans cette Note (*fig.*).



Vues O.R.T.E.P. de la molécule montrant les deux positions occupées par le cycle thiazole.

Étude structurale. — La tiaménidine base cristallise par évaporation lente d'une solution saturée d'acétate d'éthyle.

Les cristaux appartiennent au système rhomboédrique, groupe spatial R $\bar{3}$.

Les paramètres cristallins sont les suivants : $a=13{,}91$ (1) Å, $\alpha=115{,}16$ (4)°; Z=6.

Les intensités de 6 288 réflexions indépendantes ont été collectées sur diffractomètre automatique « Enraf-Nonius CAD4 ». La structure a été résolue par les méthodes directes en utilisant le programme Multan [4] dans le système triclinique (groupe spatial P $\bar{1}$ avec trois molécules indépendantes); 293 réflexions ayant un facteur de structure normalisé $E > 1{,}99$ et fournissant 1 047 interactions ont été utilisées. Les trois molécules indépendantes ayant été localisées, 4 321 réflexions observées ont été incluses dans l'affinement en rhomboédrique R $\bar{3}$.

L'examen des sections de Fourier a montré que le cycle thiazole pouvait tourner autour de la liaison N (1) — C (1); ceci est rendu possible par le fait que, dans l'espace, un groupe-

TABLEAU I

Paramètres atomiques 10^4

Atome	N°	x (σ)	y (σ)	z (σ)	B (Å²)	Fac. occup.	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C..........	1	6 276 (3)	– 2 341 (3)	118 (4)	5,0	1	128 (4)	145 (4)	154 (4)	158 (7)	171 (7)	206 (8)
N..........	1	5 500 (3)	– 3 691 (3)	– 241 (3)	6,4	1	185 (5)	147 (4)	144 (4)	152 (7)	180 (7)	206 (7)
C..........	6	4 077 (4)	– 4 983 (4)	– 1 633 (4)	6,2	1	177 (5)	146 (4)	133 (4)	136 (8)	182 (8)	189 (8)
N..........	2	3 313 (5)	– 6 411 (4)	– 2 192 (4)	10,6	1	268 (7)	160 (5)	185 (6)	91 (10)	142 (11)	244 (10)
C..........	7	1 704 (5)	– 7 637 (5)	– 3 738 (4)	7,7	1	194 (6)	173 (6)	154 (5)	126 (10)	205 (10)	195 (10)
C..........	8	1 577 (5)	– 6 835 (5)	– 4 174 (5)	8,7	1	205 (7)	202 (7)	166 (6)	151 (12)	177 (11)	226 (11)
N..........	3	3 119 (3)	– 5 220 (3)	– 2 797 (3)	6,2	1	158 (4)	178 (4)	164 (4)	191 (8)	194 (7)	229 (8)
C.......... C'..........	2 4	7 020 (4)	– 912 (4)	1 428 (4)	5,8	1	154 (5)	182 (5)	185 (5)	228 (9)	214 (9)	251 (9)
C..........	5	6 866 (16)	– 971 (16)	2 594 (16)	10,9 (3)	0,5	–	–	–	–	–	–
Cl'..........	–	6 994 (2)	– 605 (2)	2 691 (2)	7,1	0,5	235 (3)	215 (3)	153 (2)	285 (6)	261 (5)	226 (5)
C..........	3	7 867 (16)	445 (15)	1 568 (15)	10,8 (3)	0,5	–	–	–	–	–	–
S'..........	–	7 941 (2)	470 (2)	1 582 (2)	6,1	0,5	131 (2)	132 (2)	207 (3)	168 (4)	166 (4)	215 (4)
C'..........	3	7 634 (13)	– 519 (13)	59 (13)	8,9 (2)	0,5	–	–	–	–	–	–
S..........	–	7 654 (2)	– 374 (2)	160 (3)	6,8	0,5	154 (3)	228 (3)	264 (4)	252 (5)	252 (5)	400 (7)
C.......... C'..........	4 2	6 560 (4)	– 220 (4)	– 699 (4)	5,6	1	151 (5)	185 (5)	193 (5)	230 (9)	222 (9)	287 (10)
C'..........	5	5 984 (15)	– 3 576 (15)	– 2 304 (14)	9,6 (3)	0,5	–	–	234 (3)	407 (7)	407 (7)	395 (7)
Cl..........	–	6 048 (3)	– 3 564 (3)	– 2 182 (2)	6,9	0,5	269 (4)	279 (4)	–	–	–	–
H..........	20	3 785 (36)	– 6 560 (37)	– 1 598 (38)	5,9 (7)	–	–	–	–	–	–	–
H..........	30	3 440 (34)	– 4 382 (34)	– 2 716 (35)	5,4 (7)	–	–	–	–	–	–	–
H..........	70	953 (37)	– 8 050 (37)	– 3 690 (37)	7,1 (7)	–	–	–	–	–	–	–
H..........	71	1 576 (41)	– 8 463 (41)	– 4 456 (41)	7,3 (8)	–	–	–	–	–	–	–
H..........	80	805 (39)	– 6 849 (39)	– 4 342 (38)	6,4 (7)	–	–	–				
H..........	81	1 324 (39)	– 7 291 (39)	– 5 086 (39)	6,3 (7)	–	–	–				

ment méthyle occupe sensiblement le même volume qu'un atome de chlore. Ce résultat physique se traduit en radiocristallographie par une occupation statistique du cycle thiazole et des substituants dont il est porteur.

Mais s'il est possible d'affecter des coefficients d'agitation thermique anisotrope à des atomes de soufre et de chlore ayant un taux d'occupation de 0,5, il n'en est pas de même pour les atomes de carbone que l'on a affectés de coefficients d'agitation thermique isotrope. Pour cette même raison, les atomes d'hydrogène relatifs au cycle thiazole n'ont pas pu être localisés.

L'affinement par moindres carrés des positions atomiques et des coefficients d'agitation thermique conduisait à un facteur R=0,10.

RÉSULTATS. — Les paramètres atomiques sont consignés dans le tableau I, les distances et les angles interatomiques dans les tableaux II et III respectivement.

Les atomes N (1), C (6), N (2) et N (3) sont coplanaires. L'angle formé par ce plan avec le plan du cycle thiazole est égal à 61 (2)°.

TABLEAU II

Distances interatomiques (Å)

C (1)–C (2) } C (1)–C′ (4) }	1,38 (4)	C (4)–Cl	1,625 (9) (*)
		C′ (2)–C′ (5)	1,68 (3) (*)
C (2)–C (3)	1,61 (3) (*)	C (4)–C (1) } C′ (2)–C (1) }	1,41 (1)
C (2)–S′	1,647 (8) (*)		
C (2)–C (5)	1,75 (3) (*)	N (1)–C (1)	1,401 (9)
C′ (4)–Cl′	1,643 (9) (*)	N (1)–C (6)	1,286 (9)
C (3)–S	1,60 (3) (*)	C (6)–N (2)	1,37 (1)
S′–C′ (3)	1,68 (2) (*)	N (2)–C (7)	1,44 (1)
S –C (4)	1,667 (9) (*)	C (7)–C (8)	1,51 (1)
C′ (3)–C′ (2)	1,55 (3) (*)	C (8)–N (3)	1,44 (1)

(*) Distances imprécises relatives aux atomes placés en position statistiques.

TABLEAU III

Angles interatomiques (°)

C (1)–C (2)–C (3)	113 (1) (*)	C′ (3)–C′ (2)–C′ (5)	116 (1) (*)
C (1)–C′ (4)–S′	112,0 (6) (*)	C (2)–C (1)–N (1) } C′ (4)–C (1)–N (1) }	124,2 (6)
C (2)–C (3)–S	103 (2) (*)		
C′ (4)–S′–C′ (3)	100,5 (9) (*)	C (4)–C (1)–N (1) } C′ (2)–C (1)–N (1) }	124,7 (6)
C (3)–S–C (4)	101 (1) (*)		
S′–C′ (3)–C′ (2)	102 (1) (*)	C (1)–N (1)–C (6)	117,7 (6)
S –C (4)–C (1)	111,2 (6) (*)	N (1)–C (6)–N (2)	122,2 (7)
C′ (3)–C′ (2)–C (1)	115 (1)	C (6)–N (2)–C (7)	110,3 (7)
C (4)–C (1)–C (2) } C′ (2)–C (1)–C′ (4) }	110,7 (6)	N (2)–C (7)–C (8)	105,2 (7)
		C (7)–C (8)–N (3)	102,9 (7)
C (1)–C′ (4)–Cl′	124,9 (6) (*)	C (8)–N (3)–C (6)	112,6 (6)
S′–C′ (4)–Cl′	123,2 (5) (*)	N (2)–C (6)–N (3)	108,6 (7)
C (1)–C′ (2)–C′ (5)	129 (1) (*)	N (1)–C (6)–N (3)	129,1 (7)

(*) Angles imprécis relatifs aux atomes placés en positions statistiques.

Les angles dièdres caractéristiques ont pour valeur : N (3)—C (6)—N (1)—C (1)= −8 (5)°, C (2)—C (1)—N (1)—C (6)=128 (6)° et C (4)—C (1)—N (1)—C (6)= −59 (5)°.

La cohésion cristalline est assurée par un réseau de liaisons hydrogène et de contacts de van der Waals.

(*) Remise le 9 juillet 1979.

[1] G. Byre, A. Mostad et C. Rømming, *Acta Chem. Scand.*, B 30, 1976, p. 843.
[2] A. Carpy, M. Gadret et J. M. Leger, *Acta Cryst.*, B 35, 1979, p. 994.
[3] A. Carpy, D. Hickel et J. M. Leger, *Cryst. Struct. Comm.*, 1979 (en cours de parution).
[4] G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, B 26, 1970, p. 274.

Laboratoire de Chimie analytique,
E.R.A. n° 626, *C.N.R.S., Faculté de Pharmacie, Université de Bordeaux-II,*
91, *rue Leyteire,* 33000 *Bordeaux.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur l'utilisation de la variance imposée en spectrométrie d'absorption atomique.* Note (*) de **François-Xavier Deloye, Igor Voinovitch, Jean-Michel Bergue** et **Danièle Chatelier,** présentée par Gaston Charlot.

La variance imposée consiste à lier le nombre de mesures à effectuer au respect d'une variance fixée à l'avance.

L'utilisation de ce principe en spectrométrie d'absorption atomique a été rendue possible sur les séries d'intégration grâce au couplage d'un calculateur programmable avec le spectromètre.

Les modalités d'application et les résultats sont discutés.

Enforced variance consists in linking up the number of measures to be carried out with a prefixed variance.

In the field of atomic absorption spectrometry it has become possible to apply this principle to integration series by connecting a computer with the spectrometer.

Clauses and results are discussed.

Des travaux antérieurs sur le dosage du calcium dans les ciments par spectrométrie d'absorption atomique ([1], [2]) ont montré que des prélèvements au hasard de 7 à 21 mesures sur des séries de 108 à 110 intégrations présentaient des écarts-types quasi-identiques à celui de l'ensemble du lot pour chaque série. Ce résultat apparemment banal implique deux conséquences :

(*a*) des prélèvements de 7 à 21 mesures sont donc représentatifs de la variance obtenue pour un ensemble de 108 valeurs;

(*b*) la répartition des valeurs d'intégration est stable et homogène dans le temps pour une configuration donnée de l'appareil et un dosage déterminé.

Dans de telles conditions, il apparaîssait inutile d'effectuer un grand nombre d'intégrations longues à l'époque (40 s) pour tenter d'améliorer la répétabilité d'un dosage. Un nombre restreint de passages, à définir pour chaque élément et chaque configuration du spectromètre, devait suffire pour obtenir à coup sûr une valeur proche de la plus petite variance possible. Cette proposition a été rapidement mise en application avec l'avantage d'un gain de temps considérable, tout en maintenant la fidélité que l'on pouvait attendre de ce type de mesure.

Le raisonnement précédent pouvait être poussé plus loin en suivant la conception de l'analyse séquentielle proposée jadis par A. Wald [3]. En effet, rien n'interdit d'estimer *a priori,* pour chaque type de dosage et pour chaque élément, la variance que l'on peut espérer obtenir dans une configuration déterminée de l'appareillage; ceci à la simple condition que la valeur de cette variance soit réaliste. Il est alors possible, en partant d'un nombre minimal d'intégrations (trois ou cinq par exemple) de lier le nombre de mesures à effectuer au respect de la variance fixée *a priori.*

Dans ces conditions, *le nombre d'intégrations d'une série n'est plus déterminé arbitrairement mais optimisé par le choix de la variance. C'est le principe de la variance imposée.*

Pour tirer le plus grand profit de ce principe, il est souhaitable que dans une série la variance ait tendance à décroître légèrement au fur et à mesure que le nombre d'intégrations augmente. C'est ce que nous avions constaté lors d'une étude statistique *a posteriori* sur les travaux cités au début de cette Note.

La mise en application du concept de variance imposée exige le traitement des valeurs obtenues en temps réel pour décider après chaque passage de l'arrêt ou de la poursuite des mesures. Avec les temps d'intégration de l'ordre de quelques secondes que proposent les spectromètres modernes, cela impose le couplage de l'appareil avec un calculateur

programmable. Dans nos laboratoires, ce couplage a été réalisé entre un spectromètre « IL 351 » et un calculateur « Tektronix 31 » par l'intermédiaire d'une interface « Tektronix 152 ».

Dans la pratique, pour la programmation de la variance imposée, au lieu de la variance S^2 dont la valeur est difficilement accessible *a priori*, nous avons préféré employer l'estimation du coefficient de variation C.V. $= S/\bar{x}$ que l'on peut considérer comme lié à l'écart quadratique S par un facteur quasi constant puisque la moyenne $\bar{x}$ varie dynamiquement très peu dans une série de mesures. Cet estimateur présente l'avantage d'être un nombre pur indépendant de l'ordre de grandeur des valeurs numériques et par conséquent utilisable pour tout type de dosage. Son emploi nécessite toutefois la connaissance des coefficients de variations « raisonnables » à imposer pour chaque élément et chaque configuration du spectromètre. A cet effet, un second programme dit « à estimateur dynamique cumulatif » permet pour toute configuration nouvelle de l'appareillage d'évaluer sans hésitation le coefficient de variation optimal que l'on pourra imposer aux mesures à venir.

Les principes qui précèdent ont été appliqués au dosage du calcium et de l'aluminium dans les ciments Portland en utilisant différentes configurations du spectromètre, à savoir :

- deux longueurs de fente de brûleur : 10 et 5 cm;
- deux types de flamme : air-acétylène et protoxyde d'azote-acétylène;
- deux temps d'intégration : 1 et 4 s.

Le tableau donne des pourcentages de *séries réussies*, c'est-à-dire pour lesquelles la variance imposée a été satisfaite avant 22 mesures, en fonction du coefficient de variation fixé *a priori*. Ces valeurs concernent le calcium et l'aluminium avec des temps d'intégration de 1 et 4 s, ceci pour des flammes air-acétylène et protoxyde d'azote acétylène.

TABLEAU

Élément	Calcium			Aluminium		
C.V. imposé.......	0,002	0,0035	0,005	0,01	0,015	0,2
Réussite 1 s (%)....	36	9	77	18	10	–
Réussite 4 s (%)....	36	32	93	41	54	95

Ce tableau appelle les observations suivantes :

1° l'ensemble des essais consignés a été effectué sans tenir compte des résultats du programme à estimateur dynamique cumulatif;

2° le comportement des intégrations de 4 s est monotone vis-à-vis du coefficient de variation imposé contrairement à celui des intégrations de 1 s;

3° la plage des coefficients imposables dépend à la fois de la configuration du spectromètre (ici du temps d'intégration) et de l'élément analysé;

4° la détermination du coefficient de variation à imposer par l'estimateur dynamique cumulatif augmente le pourcentage de satisfaction de la variance imposée dans le cas de dosages similaires à plus de 99 %.

Cette dernière remarque a une grande importance pour des dosages répétitifs sur une même catégorie de produits.

L'examen des résultats bruts montre que dans le cas où la variance imposée est satisfaite pour plus de 90 % des séries de mesures, les différentes moyennes des teneurs sont toutes comprises dans l'intervalle $\bar{x} \pm S$ de chacune des autres séries (cet examen a porté sur huit groupes de onze séries correspondant chacun à un même dosage).

Par ailleurs, l'étude de la variation de l'estimateur dynamique cumulatif en fonction du temps (nombre d'intégrations) a mis en évidence un phénomène cyclique du bruit de fond qu'il serait difficile d'attribuer au hasard. Ce dernier point fera l'objet d'une publication ultérieure.

En conclusion, la mise en application de la variance imposée a permis de remplacer un nombre arbitraire de passages d'un échantillon par le respect d'un critère statistique fixé *a priori,* ceci grâce au couplage du spectromètre avec un calculateur programmable et à la possibilité de traitement en temps réel qui en découle.

Les résultats montrent que malgré le nombre réduit de passages, la variance obtenue peut être très proche de la limite que l'on peut atteindre pour une configuration de l'appareillage et un élément à doser donné.

Enfin, il est important de noter que l'utilisation de la variance imposée ne se limite pas à la spectrométrie d'absorption atomique, mais qu'elle peut concerner tout type de détermination quantitative physique ou chimique sous réserve que le traitement statistique des valeurs obtenues puisse être effectué en temps réel.

(*) Remise le 16 juillet 1979.

[1] I. VOINOVITCH, G. LEGRAND et J. LOUVRIER, 3e *Congrès international de Spectrométrie d'Absorption et de Fluorescence atomique,* Paris, septembre 1971.
[2] I. VOINOVITCH, G. LEGRAND et J. LOUVRIER, *Analusis,* 3, n° 2, 1975, p. 123-125.
[3] A. WALD, *Sequential Analysis,* John Wiley, 1947.

F.-X. D., I. V. : *Laboratoire central des Ponts et Chaussées, 58, boulevard Lefèbvre,* 75732 *Paris Cedex* 15.
J.-M. B. et D. C. *Laboratoire régional des Ponts et Chaussées de Rouen,* B.P. n° 247, 76120 *Le-Grand-Quevilly.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur trois nouveaux arseniato-tellurates. Synthèses et données cristallographiques.* Note (*) de **Marie-Thérèse Averbuch-Pouchot** et **André Durif**, transmise par Erwin-Félix Bertaut.

On décrit les préparations chimiques et les principales caractéristiques cristallographiques de trois nouveaux arseniatotellurates :

$$Te(OH)_6,\ Na_2HAsO_4,\ H_2O,$$

$$Te(OH)_6,\ Rb_2HAsO_4,\ RbH_2AsO_4,$$

$$Te(OH)_6,\ 2\,(NH_4)_2HAsO_4.$$

Ces trois sels sont isotypes des phosphates correspondant précédemment décrits par les auteurs.

We describe chemical preparations and give crystal data for three new arsenato-tellurates:

$$Te(OH)_6,\ Na_2HAsO_4,\ H_2O,$$

$$Te(OH)_6,\ Rb_2HAsO_4,\ RbH_2AsO_4,$$

$$Te(OH)_6,\ 2\,(NH_4)_2HAsO_4,$$

all of them are isotypic with the corresponding phosphates already described by the authors.

INTRODUCTION. — Trois phospho-tellurates d'alcalins ont été décrits par les auteurs, l'un de rubidium : $Te(OH)_6$, Rb_2HPO_4, $RbHPO_4$ [1], l'autre d'ammonium : $Te(OH)_6$, $2\,(NH_4)_2HPO_4$ [2], le dernier est un sel de sodium : $Te(OH)_6$, Na_2HPO_4, H_2O [2], les structures cristallines de ces trois sels ([1], [2]) montrent *la coexistence de groupements* $Te(OH)_6$ *et* PO_4 *indépendants*, dans ces trois sels.

Nous décrirons dans ce travail les préparations chimiques et les principales caractéristiques cristallographiques de trois arséniatotellurates isotypes de ces phosphates.

PRÉPARATIONS CHIMIQUES. — A. $Te(OH)_6$, Na_2HAsO_4, H_2O. — Dans une solution d'un mélange d'acide arsenique et d'acide tellurique dans le rapport As/Te = 2 on ajoute lentement une solution de soude jusqu'à obtenir le rapport Te/As/Na : 1/2/2.

La solution abandonnée à température ambiante laisse déposer au bout de quelques jours des cristaux de $Te(OH_6)$, Na_2HAsO_4, H_2O sous forme de bipyramides hexagonales.

B. $Te(OH)_6$, Rb_2HAsO_4, RbH_2AsO_4. — La technique utilisée est la même que pour le sel précédent, l'introduction du métal alcalin se faisant cette fois par addition de carbonate dans la solution acide. Le rapport optimal $AsO_4H_3/Te(OH)_6/Rb_2CO_3$ est ici de 4/1/3. Les cristaux se présentent sous la forme de primes trapus pseudo-hexagonaux.

C. $Te(OH)_6$, $2\,(NH_4)_2HAsO_4$. — La préparation de ce dernier sel dont les cristaux se présentent sous la forme de plaquettes épaisses pseudo-hexagonales est identique aux préparations précédentes, le rapport optimal des constituants se situant cette fois à :

$$AsO_4H_3/NH_4OH/Te(OH)_6 = 4/10/1.$$

ÉTUDE CRISTALLOCHIMIQUE. — A. $Te(OH)_6$, Na_2HAsO_4, H_2O. — Comme le phosphate correspondant, ce sel est hexagonal avec une maille :

$$a = 6{,}001\ (3), \qquad c = 15{,}29\ (1)\ \text{Å},$$

renfermant deux unités formulaires. Le groupe spatial est $P6_3$.$D_x = 3{,}02$. Le tableau I fournit l'indexation d'un diagramme de poudre de ce composé.

TABLEAU I

0 0 2	7,65	7,64	36	2 0 0	2,599	–	–
1 0 0	5,20	–	–	1 1 3	2,586	2,587	7
1 0 1	4,92	4,92	14	2 0 1	2,562	–	–
1 0 2	4,30	4,29	32	0 0 6	2,549	2,552	7
0 0 4	3,82	3,82	100	2 0 2	2,460	2,461	2
1 0 3	3,64	3,63	18	1 1 4	2,360	–	–
1 0 4	3,08	3,08	2	2 0 3	2,315	2,312	13
1 1 0	3,00	3,01	5	1 0 6	2,288	2,288	20
1 1 1	2,944	2,947	50	2 0 4	2,149	–	–
1 1 2	2,793	2,794	3	1 1 5	2,142	2,142	5
1 0 5	2,636	2,634	5				

TABLEAU II

h k l	d_{cal}	d_{obs}	I_{obs}	*h k l*	d_{cal}	d_{obs}	I_{obs}
0 0 1	8,34	8,39	15	4 1 0	2,849	2,844	17
2 0 0	6,21	6,19	12	0 0 3	2,780	2,775	1
1 1 0	6,19			$\bar{3}$ 1 2	2,721	2,722	
0 1 1	5,42	–	–	3 1 2	2,714		
$\bar{2}$ 0 1	4,99			0 2 2	2,712		20
2 0 1	4,98			3 2 0	2,704	2,704	
$\bar{1}$ 1 1	4,97	4,97	36	$\bar{4}$ 1 1	2,699		
1 1 1	4,97			4 1 1	2,694	–	–
2 1 0	4,69	–	–	$\bar{1}$ 2 2	2,651	2,648	2
0 0 2	4,17	4,16	1	1 2 2	2,648		
$\bar{2}$ 1 1	4,09	–	–	0 1 3	2,591	–	–
2 1 1	4,08	–	–	$\bar{3}$ 2 1	2,574	–	–
0 1 2	3,60	–		3 2 1	2,571	–	–
3 1 0	3,58	3,58	54	$\bar{2}$ 0 3	2,540		
0 2 0	3,57	3,56	37	$\bar{1}$ 1 3	2,537		
$\bar{2}$ 0 2	3,47			2 0 3	2,535	2,537	7
$\bar{1}$ 1 2	3,46			1 1 3	2,535		
2 0 2	3,46	3,47	100	$\bar{4}$ 0 2	2,495	–	–
1 1 2	3,46			4 0 2	2,488		
1 2 0	3,43	–	–	$\bar{2}$ 2 2	2,487	2,488	34
$\bar{3}$ 1 1	3,30			2 2 2	2,484		
3 1 1	3,29	3,29	5	$\bar{2}$ 1 3	2,393	2,393	6
0 2 1	3,28			2 1 3	2,389		
$\bar{1}$ 2 1	3,17	3,17	3	$\bar{4}$ 1 2	2,356		
1 2 1	3,17			4 1 2	2,350		
$\bar{2}$ 1 2	3,12			5 1 0	2,348	2,348	4
2 1 2	3,11	3,11	4	4 2 0	2,344		
4 0 0	3,11						
2 2 0	3,10	3,10	4				
$\bar{4}$ 0 1	2,915						
4 0 1	2,909						
$\bar{2}$ 2 1	2,904	2,908	4				
2 2 1	2,901						

TABLEAU III

h k l	d_{ca}	d_{obs}	I_{obs}	*h k l*	d_{ca}	d_{obs}	I_{obs}
1 0 0	10,84	10,86	2	$\bar{2}$ 1 1	2,990	–	–
0 1 0	5,78	–	–	1 $\bar{2}$ 1	2,921	2,922	4
0 0 1	5,49	–	–	0 2 0	2,889	–	–
$\bar{1}$ 0 1	5,45	5,46	95	$\bar{1}$ 0 2	2,827 }	2,825 }	5
2 0 0	5,42	–	–	1 2 0	2,826 }		
1 1 $\bar{1}$	5,40	–	–	3 1 $\bar{2}$	2,767 }	2,763 }	14
0 $\bar{1}$ 1	5,31	5,31	66	1 2 $\bar{2}$	2,765 }		
1 1 0	5,21	5,21	80	$\bar{1}$ 2 0	2,758 }		
1 $\bar{1}$ 0	5,00	5,00	53	0 0 2	2,744	–	–
1 0 1	4,482	–	–	4 1 $\bar{1}$	2,743	–	–
2 1 $\bar{1}$	4,466	4,464	44	1 $\bar{1}$ 2	2,737	–	–
$\bar{2}$ 0 1	4,426	4,436	44	3 0 1	2,732	–	–
1 $\bar{1}$ 1	4,321	4,317	41	$\bar{2}$ 0 2	2,727	–	–
2 1 0	4,054	4,060	8	4 0 0	2,711	–	–
2 $\bar{1}$ 0	3,860	3,858	95	$\bar{4}$ 0 1	2,702 }	2,702 }	14
3 0 0	3,615	3,609	59	2 2 $\bar{2}$	2,701 }		
3 1 $\bar{1}$	3,471 }	3,466 }	73	2 1 1	2,692	–	–
2 0 1	3,463 }			3 2 $\bar{1}$	2,668 }	2,663 }	7
$\bar{3}$ 0 1	3,420	–	–	3 $\bar{1}$ 1	2,664 }		
2 $\bar{1}$ 1	3,358	–	–	0 $\bar{2}$ 2	2,657 }		
0 1 1	3,317	3,315	36	2 2 0	2,603 }	2,601 }	13
$\bar{1}$ 1 1	3,281	3,281	17	$\bar{3}$ 1 1	2,600 }		
1 2 $\bar{1}$	3,247	–	20	2 2 1	2,549	2,549	2
0 2 $\bar{1}$	3,202	3,206	100	1 0 2	2,520	–	–
1 1 $\bar{2}$	3,194	3,196	68	4 1 0	2,502	–	–
3 1 0	3,134	3,137	10	2 $\bar{2}$ 0	2,499 }	2,496 }	16
2 1 $\bar{2}$	3,074 }	3,074 }	5	3 2 $\bar{2}$	2,498 }		
1 1 1	3,073 }			$\bar{3}$ 0 2	2,494 }		
0 $\bar{1}$ 2	3,054	–	–	1 $\bar{2}$ 2	2,430	2,428	7
2 2 $\bar{1}$	3,027	–	–	$\bar{4}$ 1 0	2,409 }	2,410 }	2
$\bar{3}$ 1 0	2,999	–	–	4 1 $\bar{2}$	2,408 }		

B. *Te* $(OH)_6$, Rb_2HAsO_4, RbH_2AsO_4. — La maille monoclinique :

$$a=12,43\ (2),\quad b=7,14\ (1),\quad c=8,34\ (1)\ \text{Å},\quad \beta=90,17\ (5)^\circ,$$

renferme deux unités formulaires. $D_x=3,44$. Le groupe spatial est $P2_1/a$. L'indexation d'un diagramme de poudre de ce sel est donnée dans le tableau II.

C. *Te* $(OH)_6$, $2\,(NH_4)_2HAsO_4$. — La maille triclinique :

$$a=11,35\ (1),\quad b=6,538\ (3),\quad c=6,391\ (4)\ \text{Å},$$
$$\alpha=117,77\ (5),\quad \beta=106,98\ (5),\quad \gamma=79,77\ (5)^\circ,$$

renferme une seule unité formulaire. Le groupe spatial est $P\bar{1}$.$D_x=2,41$. Le tableau III donne l'indexation d'un diagramme de poudre de ce composé.

Remarque. — Les trois diagrammes de diffraction dont les dépouillements sont donnés dans les tableaux I, II et III ont été effectués à l'aide d'un diffractomètre « Philips Norelco » opérant à la longueur d'onde de cuivre $K_{\alpha_1\alpha_2}$ avec une vitesse de balayage de 1/8° (θ)/mn.

Les mailles données dans le texte proviennent d'affinements par moindres carrés des données angulaires de ces diffractogrammes. Les intensités données sont les hauteurs des pics au-dessus du fond continu.

(*) Remise le 16 juillet 1979.

[1] M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif et J. C. Guitel, *Mat. Res.*, 1979 (à paraître).
[2] M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif et J. C. Guitel, *Acta Cryst.*, 1979 (à paraître).

Laboratoire de Cristallographie, C.N.R.S., 166 X, 38042 *Grenoble Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Epoxydes α éthyléniques. Synthèse régiospécifique d'hydroxynitriles insaturés.* Note (*) de **Armelle Sauleau**, **Jean Sauleau** et **Jean Huet**, présentée par Henri Normant.

Les époxydes α éthyléniques sont ouverts par l'ion CN^-, dans le milieu éthanol-eau, de manière régiospécifique. Le site d'attaque dépend du degré de substitution du cycle et non de sa stéréochimie. Certains hydroxynitriles obtenus permettent l'accès aisé à des amino-alcools 1.3 éthyléniques.

α ethylenic epoxides are opened by CN^- ions in ethanol water medium in a regiospecific manner. The attack point depends on substitutions without influence of stereochemistry of the cycle. Some of the hydroxynitriles formed allow easy synthesis of ethylenic 1,3 *amino-alcohols.*

Nous avons pu observer lors d'aminolyses d'époxydes α-éthyléniques, le rôle important joué par la stéréochimie de l'hétérocycle et par son degré de substitution sur les produits de substitution nucléophile [1].

Le travail présenté ici s'insère dans une étude plus générale du comportement de ces époxydes en présence d'un autre nucléophile : l'ion CN^-.

Les seuls époxydes insaturés étudiés à notre connaissance [2] possèdent un reste acétylénique et conduisent à des hydroxynitriles résultant d'une attaque unique de l'ion CN^- du côté opposé à l'insaturation.

Nous avons été ainsi amenés à étudier trois types d'époxydes, **1**, **2** et **3** à reste vinyle (*a*) ou isopropényle (*b*) de structure plus ou moins dissymétriques afin de déterminer l'importance des caractéristiques structurales sur leur réactivité.

Le mode opératoire général utilisé est le suivant : les époxydes (0,04 mole) sont agités à température ambiante pendant 24 h, avec une solution de 0,08 mole de KCN dans le mélange éthanol : 25 ml, eau : 20 ml (pH 12,5).

Les époxydes que nous avons utilisés, ainsi que les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau. Les différents composés ont été identifiés par leurs caractéristiques spectrales, notamment RMN.

TABLEAU

Époxyde		Produit	RMN (CCl_4/TMS, $\delta.10^{-6}$)
1 : $\overset{2}{C}H_2$—$\overset{3}{C}(CH_3)$—C(R)=CH_2 (pont O entre C2 et C3)	→	**4** : CN—CH_2—C(OH)(CH_3)—C(R)=CH_2	δ CH_2 : **4** *a* et **4** *b* : 2,6
2 : CH_3—$\overset{2}{C}H$—$\overset{3}{C}(CH_3)$—C(R)=CH_2 (pont O entre C2 et C3)	→	**5** : CH_3—CH(OH)—C(CN)(CH_3)—C(R)=CH_2	δ CH (OH) : **5** *a* et **5** *b* : 3,8
3 : R'—$\overset{2}{C}H$—$\overset{3}{C}H$—$\overset{4}{C}(R)$=$\overset{5}{C}H_2$ (pont O entre C2 et C3)	→	**6** : R'—CH(OH)—C(CN)=C(R)—CH_3	δ CH (OH) : **6** *a* : 4,09 ; **6** *b* : 4,32

R' = CH_3 ou C_2H_5 R = H (*a*), CH_3 (*b*)

La réaction époxydes + CN^- est toujours régiospécifique; cependant, le site de l'attaque nucléophile est fonction du type d'époxyde utilisé.

Avec les époxydes primaires-tertiaires **1**, l'attaque CN^- se produit sur le carbone le moins encombré avec formation d'hydroxynitriles **4** (Rdt 80 %). La substitution du carbone-2 par un reste méthyle (époxydes **2**) suffit à inverser le sens d'ouverture. On obtient ainsi des hydroxynitriles **5**, isomères de position de **4**. La stéréochimie du cycle n'a aucune influence puisque les diastéréoisomères purs conduisent au seul composé **5**. Le faible rendement observé (25 % de **5** *a*, 15 % de **5** *b*) — l'époxyde étant récupérable — a déjà été signalé lors des aminolyses de ces mêmes types d'époxydes [1]; il peut être attribué à une gêne stérique sur C—3.

Il est à noter que cette régiospécificité de l'attaque nucléophile sur le carbone le plus substitué de l'hétérocycle **2** est inhabituelle puisque ce type d'époxydes vinyliques subit lors des aminolyses [1], soit une attaque unique sur C—2, soit une attaque bilatérale — majoritaire sur C—2 par rapport à C—3. Les seuls résultats conformes aux nôtres concernent soit des réactions acidocatalysées, soit l'attaque par des organomagnésiens à substituants alkénynyles [3].

Avec les époxydes bi-secondaires **3**, le résultat est différent. Les hydroxynitriles **6** obtenus [accompagnés de traces de $R'-CH(OH)-C(CN)(OC_2H_5)-C(R)=CH_2$] (Rdt 85 %) possèdent cette fois le reste cyano en position vinylique ainsi que le montrent les caractéristiques RMN ^1H (*cf.* tableau) et ^{13}C : ($R'=C_2H_5$), (CCl_4/TMS, $\delta.10^{-6}$) **6** *a* : 9,61, CH_3-CH_2, CH_3-CH : 16,84, CH_2 : 28,98, $\mathit{CH}(OH)$: 74,03, CN : 120,06, $\mathit{C}(CN)$: 116,12, $=\mathit{CH}$: 143,46 et pour **6** *b* : CH_3-CH_2 : 9,8, $(\mathit{CH}_3)_2$: 20,48 et 25,05, CH_2-CH_3 : 29,27, $\mathit{CH}(OH)$: 69, 66, CN : 117,24, $\mathit{C}(CH_3)_2$: 154,14.

De plus, la réduction sélective de la double liaison de **6** au moyen de Mg dans CH_3OH [4] permet de confirmer sans ambiguïté cette structure. Les composés **6** n'existent que sous la forme d'un seul isomère géométrique; cependant, la nature E ou Z de la double liaison n'a pu être déterminée avec certitude (effet Overhauser non concluant). Enfin, la stéréochimie du cycle n'a aucune influence sur le déroulement réactionnel car le mélange d'époxydes **3** diastéréoisomères ($R'=C_2H_5$, $R=H$: 70 % *trans*, 30 % *cis*) ou l'un ou l'autre de ces deux composés purs conduisent au même résultat. Nous avons, en outre, vérifié en chromatographie phase gazeuse l'absence d'isomérisation *cis* ⇆ *trans* de l'époxyde au cours de la réaction.

L'obtention de **6** s'explique par l'attaque de CN^- uniquement sur le C—3 α éthylénique avec migration de la double liaison. Ce résultat est original puisque, dans la littérature [5], le déplacement de la double liaison d'époxyoléfines est toujours expliqué par une attaque nucléophile du carbone-5 avec ouverture 1.3 du cycle. Les époxydes **3** constitueraient donc, à notre connaissance, le seul exemple de participation, dans ce type de structure, d'un hydrogène cyclique α éthylénique à la migration de la double liaison.

Les arguments en faveur de cette hypothèse sont apportés par la substitution de cet hydrogène par du deutérium. La synthèse de l'époxyde deutérié **3'** *a* est effectuée selon la suite réactionnelle :

$$C_2H_5-CH(Cl)-CH(OH)-CH=CH_2 \xrightarrow[(6)]{CrO_3} C_2H_5-CH(Cl)-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH=CH_2$$

$$\xrightarrow[Et_2O]{LiAlD_4} C_2H_5-CH(Cl)-CD(OD)-CH=CH_2$$

$$\xrightarrow[Et_2O]{NaOH} C_2H_5-CH\overset{O}{\diagup\diagdown}\underset{D}{C}-CH=CH_2 \quad \text{(deutériée à 90 \%)}.$$

3′ a

Le mode opératoire précédent, appliqué à 3′ *a* avec $C_2H_5OH + H_2O$ comme solvant, a pour effet d'échanger le deutérium par un hydrogène puisque 6 *a* est obtenu. Par contre, l'utilisation de $C_2H_5OD + D_2O$ fournit 6′ *a* : $C_2H_5-CH(OD)-C(CN)=CH-CH_2D$ (90 % de deutériation).

Ces deux points permettent :

— d'écarter une migration intramoléculaire de H (ou de D) porté par le C—3 de l'hétérocycle;

— de mettre en évidence le rôle important joué par l'acidité de H en C—3, qui serait suffisante pour provoquer l'isomérisation par un processus anionique. Lors de l'ouverture de l'époxyde par CN^-, l'hypothèse de la formation d'un carbanion intermédiaire délocalisé, résultant de l'arrachement de l'hydrogène allylique de C—3, peut ainsi paraître raisonnable. Elle expliquerait alors l'absence de l'influence de la stéréochimie du cycle sur le déroulement réactionnel.

Sur le plan synthétique, nous avons essayé d'atteindre des amino-alcools 1.3 éthyléniques, par réduction des hydroxynitriles correspondants. Pour l'instant, $LiAlH_4$ dans l'éther permet la réduction sélective du reste cyano des hydroxynitriles 4 uniquement (Rdt : 90 %) :

$$4 \xrightarrow[Et_2O]{LiAlH_4} NH_2(CH_2)_2-\overset{OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\underset{CH_3R}{\overset{}{C}}=CH_2$$

7

pour 7 *a* et 7 *b* $\delta\, CH_2-NH_2$: 2, 8; $\delta\, CH_2-C\lessdot$: 1,42.

Ces amino-alcools 7 sont ainsi aisément accessibles, alors que les méthodes classiques sont peu adaptées aux restes éthyléniques et aux fonctions amines primaires [7].

Nous avons, dans une étude préliminaire, vérifié la possibilité de N-alcoylation pour l'instant limitée à la monométhylation à l'aide de formamide et réduction avec $LiAlH_4$.

D'autres méthodes de réduction seront développées par la suite et la cyclisation des amino-alcools de type 7 fera l'objet d'un mémoire ultérieur.

(*) Remise le 25 juin 1979.

[1] J. Sauleau, H. Bouget et J. Huet, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 829; *Id.*, 279, série C, 1974, p. 887; J. Sauleau, *Thèse de Doctorat ès Sciences physiques*, n° 250, série B, Rennes, 1976.

[2] F. Ya. Perveev, K. G. Golodova et N. V. Koshima, *Vestn. Leningr. University, Ser. Fiz. i. Khim.*, 4, 1965, p. 143, K. G. Golodova et S. I. Yakimovich, *Zh. Org. Khim.*, 8, 1972, p. 2481.

[3] F. Ya Perveev et N. I. Kudryashova, *Zhur. Obschei Khim.*, 22, 1952, p. 1964; *Id.*, 23, 1953, p. 348; F. Ya. Perveev, E. M. Veskshina et L. N. Surenkova, *Zhur. Obschei Khim.*, 27, 1957, p. 1526.

[4] J. A. Profitt et D. S. Watt, *J. Org. Chem.*, 40, 1975, p. 127.

[5] J. Martel, A. Blade-Font, C. Marie, M. Vivat, E. Toromanoff et J. Buendia, *Bull. Soc. chim. Fr.*, partie II, 1978, p. 131 et références citées.

[6] Organic Syntheses, J. Wiley and Sons, Inc. New York, Ldt. Londres, 45, p. 28, 1965.

[7] H. V. Secor et E. B. Sanders, *J. Org. Chem.*, 43, 1978, p. 2539.

Laboratoire de Chimie pharmaceutique, U.E.R. médico-pharmaceutique, avenue du Professeur Léon-Bernard, 35043 *Rennes Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Conversion enantiomérique du phosphore P^{III}*. Note (*)
de **Barbara Borecka, Wladyslaw Chodkiewciz, Jeannine Mauroy** et **Wlodzimierz Wodzki**, présentée par Henri Normant.

La condensation d'un α-alcynol chiral avec un dérivé chloré dissymétrique du phosphore P^{III} conduit aux deux dérivés alléniques optiquement actifs, en proportion inégale. La conversion énantiomérique du phosphore P^{III}, impliquée, est discutée dans un cadre général de la stéréochimie de cet élément.

Condensation of a chiral α-alkynol with an asymmetrical chloroderivative of phosphorus P^{III} leads to the two optically active allenic derivatives, in different quantities. The enantiomeric conversion of phosphorus involved is discussed in general context of P^{III} stereochemistry.

Des dérivés aminés alléniques du phosphore P^{IV} peuvent être obtenus, avec d'excellents rendements, directement à partir de la dichlorophénylphosphine par condensation successive d'une amine aromatique secondaire et du phényl-1 propyne-2 ol en présence d'une amine tertiaire :

$$C_6H_5PCl_2 \xrightarrow{>NH} \left[\begin{matrix} C_6H_5 \\ >N \end{matrix} PCl\right] \xrightarrow{C_6H_5-\overset{OH}{C}H-C\equiv C-}$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ >N \end{matrix} \overset{=O}{P} - C=C=C\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix} \longleftarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ >N \end{matrix} \ddot{P}-O-C\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix}(C\equiv C)$$

Vu les rendements finaux, la substitution du premier chlore apparaît comme hautement ordonnée. La substitution du second chlore conduit à un ester intermédiaire ([1] à [4]) qui se transpose en allène par un transfert circulaire stéréospécifique [5]. Les deux couples des diastéréoisomères A et B sont formés en quantités différentes. La configuration relative du phosphore P^{IV} résultant de la transposition est l'inverse de celle de l'ester [6].

L'inversion de l'ordre des condensations (alcynol [11] puis amine) conduit à des résultats stéréochimiques différents [12]. Il en résulte que la stéréochimie de l'ester intermédiaire, chaînon commun pour les deux voies, est contrôlée cinétiquement et que celui-ci ne subit pas d'équilibration dans les conditions où se fait l'étape finale.

Lorsque dans l'expérience n° 2 du tableau, le phényl propynol chiral, de configuration (R), est utilisé, les résultats sont identiques aux précédents : les isomères A et B obtenus avec les mêmes rendements respectifs ont les mêmes propriétés spectrales;

A, 70 %, F° = 160, $[\alpha]_D$ 0,5 % $CHCl_3$ = +574°;

B, 20 %, F° = 144, $[\alpha]_D$ 1 % $CHCl_3$ = +200°.

Dans le même ordre d'idées les phénylpropynol racémique et chiral (R) ont été condensés avec la benzyl chloro phénylphosphine :

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix} PCl \xrightarrow{C_6H_5-\overset{H}{C}(OH)-C\equiv CH} \left[\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix} P-O-\overset{H}{\underset{C_6H_5}{C}}-C\equiv CH\right] \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix} \overset{O}{P}-CH=C=C\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

Nos principaux résultats sont groupés dans le tableau :

N°	NH (a)	Amine tertiaire	A (%)	δ parties par millions	B (%)	δ parties par millions
1.....	Carbazole	NMM	80 (c)	(1) $>C=C=C<^{H}$ d 6,26 JPH=12 Hz	traces	$>C=C=C<^{H}$ d 6,02 JPH=12 Hz
2.....	Diphénylamine	NMM	70 (c)	(2) $H>C=C=C<^{H}$ m 6,12	20 (c)	(3) $H>C=C=C<^{H}$ m 6,07
3.....	Diphénylamine	Pyridine	60 (c)	(2) $H>C=C=C<^{H}$ m 6,12	30 (c)	(3) $H>C=C=C<^{H}$ m 6,07
4.....	N-méthylaniline	NMM	78 (d)	$H>C=C=C<^{H}$ m 6,15	13 (d)	$H>C=C=C<^{H}$ m 6,13
5.....	N-méthylaniline (b)	NMM	45 (d)	$>N-CH_3$ d 3,08	30 (d)	$>N-CH_3$ d 3,01
6.....	N-méthylaniline	$C_6H_5(H)C(OLi)-C\equiv CH$	45 (d)	JPH=10 Hz	45	PH=10 Hz

(a) Condensations sur 10^{-2} mole : deux équivalents d'amine tertiaire sont ajoutés à la dichlorophosphine; tous les réactifs en solution molaire, dans l'éther, sont utilisés en quantité stoechiométrique; la diphénylamine et le carbazole sont introduits à l'état solide; introductions faites à −40°; réactions achevées en quelques heures à 20°. NMM = N méthyl-morpholine.

(b) Ordre des condensations inversé.

(c) Produit cristallisé; pur chimiquement et stéréochimiquement par estimation RMN; (1) fusion : 155° à partir du diphényl-1.3 propyne-2 ol; (2) fusion : 165°; (3) fusion : 135°.

(d) Pourcentages estimés par RMN (Varian A 60); m, multiplet.

Les proportions des diastéréoisomères C et D et les propriétés spectrales (RMN) respectives ont été trouvées identiques.

Pour l'acynol chiral :

C, 65 %, F° = 190, $[\alpha]_D$ 1,2 % $CHCl_3$ = +410°;

D, 30 %, F° = 130, $[\alpha]_D$ 2 % $CHCl_3$ = +101°.

Discussion. — Dans une communication précédente [7], nous avons décrit des condensations, quantitatives, des chlorophosphines dissymétriques avec la cinchonine conduisant principalement à la formation de l'ester **1** (R).

Nous venons de vérifier (pour R = *o*-tolyle) que ces esters ne subissent pas d'équilibration dans les conditions de leur préparation. De plus nous venons de signaler [6] que la substitution du chlore de dérivés chlorés du phosphore P^{III} procède par une attaque trans du nucléophile. Nous pouvons donc proposer pour ces substitutions le mécanisme suivant :

$C_6H_5(R)\ddot{P}Cl$ (S)* —— inversion ——> cinO−$\ddot{P}(C_6H_5)(R)$ **1**(R)

cinOH

$R(C_6H_5)\ddot{P}Cl$ (R) —— inversion ——> cinO−$\ddot{P}(R)(C_6H_5)$ **1**(S)

* Pour R > phényle; préséances conventionnelle et stérique homogènes; cin OH = cinchonine.

La cinchonine réagit relativement plus vite avec la chlorophosphine de configuration (S) pour fournir l'ester **1** (R), majoritaire. L'équilibre rapide ([6] et [8]) entre les deux chlorophosphines énantiomères est ainsi déplacé de façon continue. On observe une conversion énantiomérique du phosphore P^{III}.

Ce concept explique bien les résultats décrits plus haut pour les deux cas de condensation avec le phénylpropynol (R). Il s'applique également aux condensations de la chloro-éthylphénylphosphine avec le menthol [9]. Sa portée semble donc très générale.

Il n'est pas indispensable que le nucléophile soit chiral. La chiralité peut également être portée par le dérivé chloré lui-même, comme dans le cas des chloroesters **2** [10] :

cinO, C_6H_5 — P̈–Cl **2**(R) —inversion→ (RM) R–P̈–Ocin (R) : R > C_6H_5 ; **3** R–P̈–C_6H_5 (S) : R < C_6H_5

⇅

C_6H_5, cinO — P̈–Cl **2**(S) —inversion→ R–P̈–C_6H_5 (S) : R > C_6H_5 ; **3'** R–P̈–Ocin (R) : R < C_6H_5

Le chloroester **2** (R) réagit rapidement avec l'organométallique RM pour conduire à l'ester **3** majoritaire, sinon unique. Le chloroester **2** (S), moins réactif, vraisemblablement pour des raisons stériques, est progressivement converti, par le jeu de l'équilibre, en ester **2** (R).

(*) Remise le 25 juin 1979.

[1] V. Mark, *Tetrahedron Letters*, 1962, p. 281.
[2] A. P. Boisselle et N. A. Meinhardt, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1828.
[3] A. N. Pudovik, I. M. Aladzheva et L. N. Yakovenko, *Zh. Obshch. Khim.*, 3, 1965, p. 1210.
[4] E. Cherbuliez, S. Jaccard, R. Prince et J. Rabinovitz, *Helv. Chim. Acta*, 48, 1965, p. 642.
[5] A. Sevin et W. Chodkiewicz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 4016.
[6] W. Chodkiewicz et D. Guillerm, *Comptes rendus*, 289, série C, 1979, p. 61.
[7] W. Chodkiewicz, D. Jore et W. Wodzki, *Tetrahedron Letters*, 1979, p. 1069.
[8] B. Fontal et H. Goldwhite, *Tetrahedron*, 22, 1966, p. 3275.
[9] M. Mikolajczyk, J. Omelanczuk et W. Perlikowska, *Tetrahedron*, 35, 1979, p. 1531.
[10] W. Chodkiewicz et D. Guillerm, *Tetrahedron Letters* (sous presse).
[11] Le phényl propynol est additionné à la dichlorophospine à − 40°. Après retour à 0° et refroidissement à − 20° un équivalent de N-méthylaniline est ajouté. La transposition se fait en quelques heures à 20°.
[12] Lorsque le chloroester résultant est laissé dans les conditions de la transposition, avant l'addition de la méthylaniline, la réaction conduit essentiellement à des résines.

Laboratoire de Recherche de Chimie organique de l'E.N.S.C.P.,
E.R.A. n° 390, 11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*, 75005 *Paris*.

CONTENTS

VOLUME 289 — SECTION C

No. 4 — SESSION OF SEPTEMBER 17th 1979

Physical Chemistry

A photosensitive oscillating chemical reaction is exposed to periodic light pulses. Different domains of simple and complex synchronized states are observed as a function of the pulse characteristics (photoperiod, amplitude and shape). The influence of these characteristics on the chemical system behaviour is discussed.

Solid State Chemistry

Measurements made on TiO_{2-x} in thermodynamic equilibrium at 1100°C are explained with the aid of $Ti_i^{4\cdot}$ interstitial titanium and of $V_0^{\cdot\cdot}$ oxygen vacancies in relation to the oxygen pressure. By a fast cooling down to 25°C, x being fixed at a constant value, we assume the transformation of the $Ti_i^{4\cdot}$ into $Ti_i^{3\cdot}$ whereas the $V_0^{\cdot\cdot}$ behave as deep traps for the electrons. Following this interpretation, an estimation of the different ionization energies can be given.

Theoretical Chemistry

Parameters changes are studied by Iterative EHT calculations from which different oxygen atom parameters are derived. The computed dipole moment agree with experimental values and prove the reliability of the parametrization.

Analytical Chemistry

Electrochemical behaviour of some oxides such as CuO, Cu_2O, FeO, Fe_2O_3, $CuFe_2$, $CuFe_2O_4$ has been studied in dimethylsulfoxide, using a carbon paste electrode, containing an electrolyte as binder.
The study of i = f (E) curves may be a way of approaching Fe (II) and Cu (I) in non stoichiometric copper ferrites.

Inorganic Chemistry

The polarized Raman spectra of $K_3(UO_2)_2F_7 . 2H_2O$ were obtained with a single crystal cut perpendicular to the principal axes of the ellipsoid indexes. The results obtained enabled us to assign all the observed Raman lines to the symmetry of the vibrational modes of the $[(UO_2)_2F_6-F_{2/2}]^{3-}_{\infty}$ anion chain of the site symmetry C_{2h}.

Organic Chemistry

Carbon-13 NMR spectra of two thiazolines and three thiazolidines are reported. Labelling has provided unequivocal shift assignments and thirteen coupling constants $^{13}C-^{13}C$, including a long range ^3J.

COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLE DES ARTICLES

TOME 289 — N° 4 — SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

Séance du 17 septembre 1979

PARTIE SCIENTIFIQUE

COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLE DES ARTICLES

TOME 289 — N° 4 — SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

Séance du 17 septembre 1979

AUTEURS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Entraînement d'une réaction chimique oscillante par des excitations lumineuses périodiques de fréquences variables.* Note (*) de **Étiennette Dulos, Patrick de Kepper** et **André Marchand,** transmise par Adolphe Pacault.

On soumet une réaction chimique oscillante photosensible à des excitations lumineuses périodiques. On met en évidence différentes zones d'accrochages simples ou complexes en fonction des diverses caractéristiques des excitations périodiques (photopériode, amplitude et forme des pulses). On discute l'influence relative de ces différentes caractéristiques sur le comportement du système.

A photosensitive oscillating chemical reaction is exposed to periodic light pulses. Different domains of simple and complex synchronized states are observed as a function of the pulse characteristics (photoperiod, amplitude and shape). The influence of these characteristics on the chemical system behaviour is discussed.

Des stimulus externes, parmi lesquels un éclairement périodique, peuvent *entraîner* des rythmes biologiques endogènes. Citons à titre d'exemple l'entraînement des rythmes enzymatiques par une photopériode, chez les Crassulacées [1]. Il est probable que, du point de vue phénoménologique, les comportements mis en jeu par de tels entraînements sont assez similaires à ceux de réactions chimiques oscillantes soumises à des contraintes périodiques. Ces réactions chimiques pourraient servir de modèles expérimentaux pour les systèmes biologiques. Ils présentent sur ces derniers, l'avantage d'être faciles à mettre en œuvre et à maîtriser, tout en étant, comme ceux-ci, des systèmes à grand nombre de degrés de liberté.

La réaction de Briggs et Rauscher [2] est l'une de ces réactions chimiques périodiques, bien connue désormais sur le plan expérimental [3].

Elle fait intervenir les espèces chimiques suivantes :

$$H_2O_2, \quad KIO_3, \quad CH_2(COOH)_2, \quad MnSO_4 \quad \text{et} \quad HClO_4.$$

Mise en œuvre dans un réacteur continu et agité, elle présente, en fonction des valeurs des contraintes (flux des réactifs, température T, temps de renouvellement τ), de nombreux types de transitions [4] entre divers états oscillants et divers états stationnaires.

De plus, la réaction est photosensible, de sorte que ces phénomènes peuvent également être étudiés en fonction d'un flux lumineux appliqué au système (éclairement continu, mais surtout signaux périodiques).

Nous présentons ici les résultats expérimentaux d'une telle étude.

Pour réaliser ces expériences, on focalise dans le réacteur un faisceau de lumière monochromatique (460 nm, maximum d'absorption de l'iode, espèce abondamment produite par la réaction) dont on peut régler et mesurer le flux. On peut obturer ce faisceau, partiellement ou en totalité, par un volet mobile. On obtient ainsi des signaux en créneaux. La durée et la période des éclairs lumineux ainsi produits peuvent s'étendre de 0,1 à 1 000 s (la période de la réaction chimique est de l'ordre de la minute).

La réponse observée est le potentiel red-ox du mélange réactionnel, mesuré aux bornes d'un couple électrode de platine-électrode de référence au sulfate mercureux.

On peut ainsi étudier systématiquement l'influence d'excitations lumineuses périodiques sur la période chimique, suivant quatre paramètres caractéristiques de la contrainte lumineuse :

- photopériode P_L = durée totale (phase obscure + phase lumineuse);
- $\rho = \dfrac{\text{durée de la phase lumineuse}}{\text{photopériode}}$;
- $\Delta\Phi$ = flux lumineux maximal (Φ_{Max}) − flux lumineux minimal (Φ_{Min});
- $\overline{\Phi}$ = flux moyen $= \Phi_{Min}(1-\rho) + \Phi_{Max}\,\rho$.

Les différents types d'oscillations chimiques (quasi harmoniques ou de relaxation, selon les régions du diagramme d'état [2]), répondent par des comportements différents à la contrainte lumineuse périodique. On se limite ici à l'étude d'un point où le système présente, à

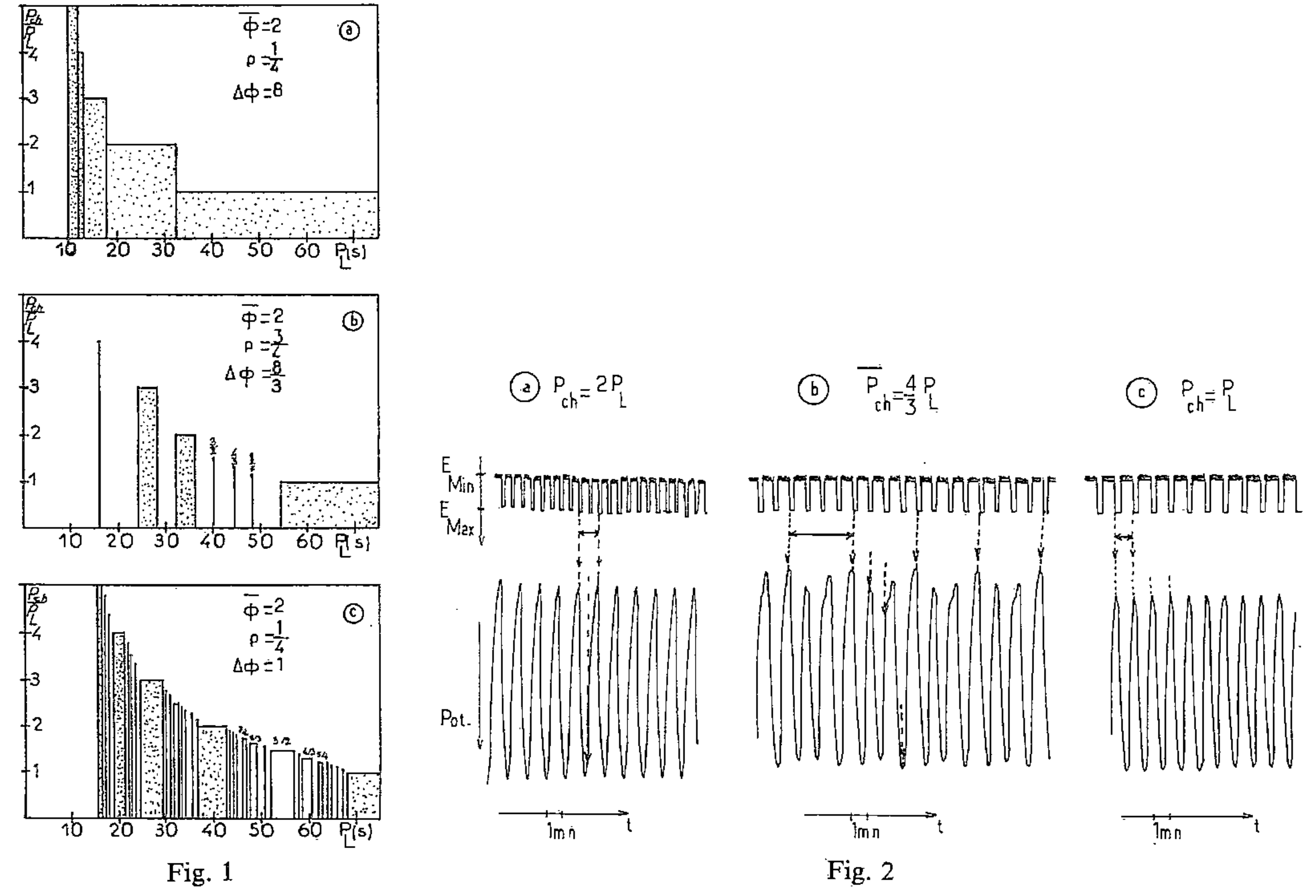


Fig. 1. — Évolution de $P_{Ch}/P_L = n$ en fonction de P_L à $\overline{\Phi}$ constant. (*a*) *n entier* uniquement; domaines d'accrochage contigus. (*b*) et (*c*) *n entier ou fractionnaire;* évolution graduelle de *n* à $(n-1)$.

Fig. 2. — Enregistrements simultanés de l'oscillation chimique et de l'excitation lumineuse à $\overline{\Phi}=2$, $\rho=1/4$, $\Delta\Phi=1$. (*a*) $P_L=42$ s, $n=2$, $P_{Ch}=84$ s; (*b*) $P_L=60$ s, *n fractionnaire* $n=y/x=4/3$; $\overline{P}_{Ch}=80$ s; (*c*) $P_L=68$ s, $n=1$, $P_{Ch}=68$ s. Les flèches indiquent la correspondance entre l'ouverture du faisceau et la phase de l'oscillateur chimique dans ces différents cas.

l'obscurité, des oscillations de relaxation à caractère excitable [4] correspondant aux valeurs suivantes des contraintes (définies à la référence [3]) :

$$|KIO_3|_0=0{,}048 \text{ mol.l}^{-1}; \qquad |H_2O_2|_0=0{,}33 \text{ mol.l}^{-1};$$

$$|CH_2(COOH)_2|_0=0{,}003 \text{ mol.l}^{-1}; \qquad |HClO_4|_0=0{,}056 \text{ mol.l}^{-1};$$

$$|MnSO_4|_0=0{,}004 \text{ mol.l}^{-1};$$

$$\tau=2{,}5 \text{ mn}; \qquad T=20°C.$$

Dans cette zone du diagramme, l'amplitude et la période des oscillations décroissent sous l'effet d'un flux lumineux continu croissant.

On mesure la période chimique P_{Ch} en fonction de la photopériode P_L, pour diverses valeurs de $\overline{\Phi}$, ρ et $\Delta\Phi$ maintenues constantes. La figure 1 illustre, pour une valeur déterminée de $\overline{\Phi}$ (ici $\overline{\Phi}=2$, en unités arbitraires), les comportements du système soumis à des photopériodes croissantes, dans les trois cas suivants :

(*a*) $\rho=\frac{1}{4}$, $\Delta\Phi=8\,(\Phi_{Min}=0,\ \Phi_{Max}=8)$;

(*b*) $\rho=\frac{3}{4}$, $\Delta\Phi=\frac{8}{3}(\Phi_{Min}=0,\ \Phi_{Max}=2{,}66)$;

(*c*) $\rho=\frac{1}{4}$, $\Delta\Phi=1\ (\Phi_{Min}=1{,}75,\ \Phi_{Max}=2{,}75)$.

On distingue deux types de comportements :

(A) A $\Delta\Phi$ élevé ($\Delta\Phi=8$, *fig.* 1 *a*), se succèdent des accrochages de la période chimique P_{Ch} sur les multiples entiers successifs décroissants de la photopériode P_L. Les synchronisations ainsi réalisées sont semblables à celles des figures 2 *a* et 2 *c*. A la précision expérimentale (0,1 s), on n'observe *pas d'intermédiaires* entre les accrochages sur deux multiples entiers successifs de P_L.

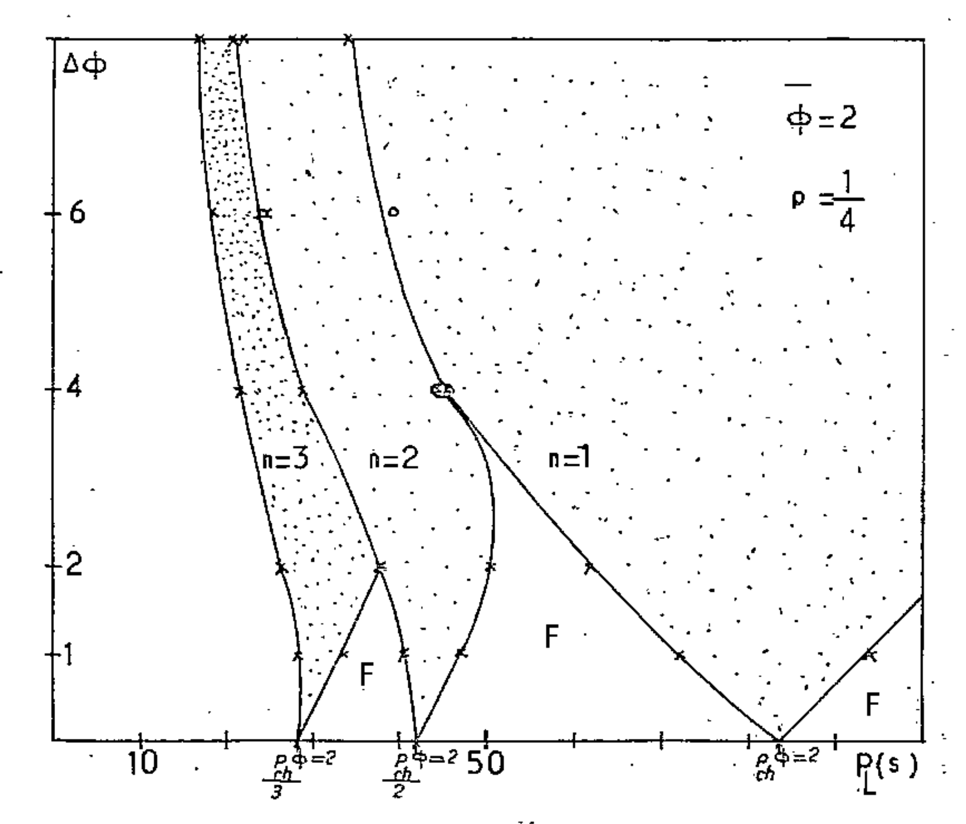


Fig. 3. — Domaines d'accrochages $P_{Ch}/P_L=1, 2, 3$ dans le plan (P_L, $\Delta\Phi$).

(B) Quand $\Delta\Phi$ est plus petit ($\Delta\Phi=8/3$, *fig.* 1 *b*) ou ($\Delta\Phi=1$, *fig.* 1 *c*) les mêmes accrochages sur $P_{Ch}=n\,P_L$ se succèdent. Mais deux faits importants apparaissent :

(α) Pour une même valeur de n, le domaine d'accrochage $P_{Ch}=n\,P_L$ est d'autant plus décalé vers les grandes photopériodes que $\Delta\Phi$ est plus petit, quelle que soit la valeur de ρ.

(β) La période chimique passe graduellement de $P_{Ch}=n\,P_L$ à $P_{Ch}=(n-1)\,P_L$: Entre ces deux accrochages (*fig.* 2 *a* et 2 *c*) on observe, pour chaque P_L imposée (*fig.* 2 *b*), des motifs répétitifs constitués de x oscillations chimiques pendant y photopériodes ($x\neq y$).

Les x oscillations chimiques diffèrent entre elles par leur amplitude et leur durée. En effet, comme en témoigne la figure 2 *b*, le saut brutal du flux lumineux de Φ_{Min} à Φ_{Max}, n'a pas, selon la phase de l'oscillation sur laquelle il s'applique, le même effet d'accélération ou de ralentissement de la réaction. Ceci est probablement lié au caractère excitable de l'état oscillant étudié.

On définit alors une pseudo-période chimique moyenne

$$\overline{P}_{Ch}=\frac{y}{x}P_L.$$

La valeur de $\overline{P}_{Ch}$ évolue graduellement de $n\,P_L$ à $(n-1)\,P_L$. On peut parler d'accrochage sur des valeurs fractionnaires ($y/x\ P_L$) de la période lumineuse car de tels accrochages sont stables si les contraintes $\overline{\Phi}$, ρ et P_L restent fixes. De plus, tout comme les accrochages sur les multiples entiers de P_L, ils subsistent sur des domaines de P_L plus ou moins étendus.

Quand P_L devient grand, au-delà de l'accrochage $P_{Ch} = P_L$ on observe encore des accrochages $\overline{P}_{Ch} = y/x\, P_L\, (x > y)$. La valeur de $\overline{P}_{Ch}$ évolue graduellement de P_L à $(1/2)\, P_L$ puis à $(1/3)\, P_L$ etc.

Enfin, il est à remarquer que tout au long de chaque expérience, la période chimique P_{Ch} varie dans des limites relativement étroites en comparaison de l'étendue de la plage de P_L explorée.

L'influence de $\Delta\Phi$ en fonction de P_L à $\overline{\Phi}$ et ρ constants, est représentée sur la figure 3. On y voit les domaines d'accrochage pour $n = 1$, 2 et 3. Ils convergent respectivement vers les points $P_{Ch}^{\Phi=2}/n$. Entre ces zones se situent les domaines d'existence des accrochages (notés F) sur les divers multiples fractionnaires de P_L. Ces résultats ainsi que ceux obtenus ailleurs, pour d'autres valeurs de $\rho\, (\rho = 1/10,\ 1/4,\ 1/2,\ 3/4,\ 9/10)$ permettent de conclure que, quel que soit ρ :

— le comportement A ($P_{Ch} = n\, P_L$, n entier) est régulièrement observé quand $\Delta\Phi > 4$;

— le comportement B ($\overline{P}_{Ch} = n\, P_L$, n entier ou fractionnaire) apparaît quand $\Delta\Phi < 4$. La grandeur déterminante à cet égard est davantage $\Delta\Phi$ que ρ : un écart suffisant entre Φ_{Min} et Φ_{Max} est nécessaire au comportement A.

La prochaine étape est d'étudier d'autres oscillateurs afin de tester le degré de généralité de la relation entre les comportements décrits et le caractère excitable de l'oscillateur, ce que semblent confirmer quelques expériences préliminaires actuellement en cours au laboratoire.

(*) Remise le 2 juillet 1979, acceptée le 16 juillet 1979.

[1] J. Brulfer, D. Guerrier et O. Queiroz, *Planta*, 125, 1975, p. 33-44.

[2] T. S. Briggs et W. C. Rauscher, *J. Chem. Educ.*, 50, n° 7, 1973, p. 496.

[3] P. de Kepper, *Thèse*, Bordeaux, 1978; A. Pacault, P. de Kepper, P. Hanusse et A. Rossi, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 215.

[4] P. de Kepper, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 25.

Centre de Recherche Paul-Pascal,
Domaine universitaire, 33405 *Talence.*

CHIMIE DU SOLIDE. — *Corrélation entre les propriétés de TiO_{2-x} en équilibre à 1100°C et après trempe.* Note (*) de **Jean-Francis Marucco, Jacques Gautron, Philippe Lemasson** et **Jean-Pierre Loup,** transmise par Paul Caro.

Les mesures effectuées sur TiO_{2-x}, en équilibre thermodynamique à 1100°C, s'expliquent par l'existence de titanes interstitiels $Ti_i^{4\cdot}$ et de lacunes d'oxygène $V_O^{\cdot\cdot}$, suivant la pression d'oxygène. La trempe à l'ambiante, effectuée à composition constante, montre la transformation des $Ti_i^{4\cdot}$ en $Ti_i^{3\cdot}$, alors que les $V_O^{\cdot\cdot}$ constituent des pièges profonds pour les électrons. Une estimation de l'énergie d'ionisation de ces défauts est proposée.

Measurements made on TiO_{2-x} in thermodynamic equilibrium at 1100°C are explained with the aid of $Ti_i^{4\cdot}$ interstitial titanium and of $V_O^{\cdot\cdot}$ oxygen vacancies in relation to the oxygen pressure. By a fast cooling down to 25°C, x being fixed at a constant value, we assume the transformation of the $Ti_i^{4\cdot}$ into $Ti_i^{3\cdot}$ whereas the $V_O^{\cdot\cdot}$ behave as deep traps for the electrons. Following this interpretation, an estimation of the different ionization energies can be given.

Parmi les oxydes, le rutile sous forme réduite, TiO_{2-x}, est probablement l'un de ceux qui a été le plus étudié.

Son comportement, en équilibre à haute température, est assez bien connu, bien que des questions se posent encore sur la nature et l'énergie d'ionisation des défauts dus à la réduction.

Les traitements réducteurs les plus souvent utilisés, — sous vide et sous hydrogène —, afin de le rendre semi-conducteur (type *n*) à la température ambiante, donnent des produits mal définis, surtout en ce qui concerne la nature des « donneurs ».

A cela s'ajoute l'intérêt que ce matériau a suscité depuis une dizaine d'années, comme électrode semi-conductrice dans la photoélectrolyse de l'eau [1]. Ceci nous a amenés à préciser l'importance des conditions dans lesquelles s'effectue la réduction. A cette fin, nous avons préparé des échantillons de TiO_{2-x} en équilibre thermodynamique à haute température, de composition et de conductivité bien définies, et nous avons suivi, lors de la trempe, l'évolution de leurs propriétés jusqu'à la température ambiante.

1. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES. — Les mesures ont été effectuées de 800 à 1100°C, sur des frittés (poudre « Johnson Matthey », qualité « specpure ») et sur des monocristaux (Djeva) orientés suivant une direction perpendiculaire à l'axe [001]. L'ensemble des résultats est cohérent, et nous ne présentons ici que les résultats sur monocristaux à 1100°C.

La composition déterminée par thermogravimétrie est ajustée à l'aide de mélanges CO_2-CO et $Ar-O_2$, suivant la technique déjà utilisée sur d'autres oxydes [2]. La précision des mesures correspond à $\delta x = 5.10^{-5}$. La conductivité électrique est mesurée par la méthode des 4 points, en courant alternatif de fréquence 40 Hz et avec une intensité de courant de 1 à 10 mA. La valeur de x sera toujours inférieure à 10^{-2}, de manière à rester dans le domaine des défauts ponctuels [3].

2. RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION. — Nous distinguerons successivement l'état à 1100°C et l'état après trempe.

(*a*) Sur les figures 1 et 2 nous avons porté les variations de log σ et de log x en fonction de la pression partielle d'oxygène P_{O_2}.

L'allure de ces courbes peut s'interpréter par l'existence de deux types de défauts : titanes interstitiels et lacunes d'oxygène, dans leur état d'ionisation maximale.

Les premiers, d'après les pentes $-1/5$, dominent dans la région des faibles pressions $(-15 \leqq \log P_{O_2} \leqq -10)$ [4], où la concentration en électrons est

$$n' = 4[Ti_i^{4\cdot}] \propto P_{O_2}^{-1/5} \qquad \text{et} \qquad x = 2(Ti_i^{4\cdot}] \propto P_{O_2}^{-1/5}.$$

La relation $\sigma' = n' \mu' e \propto 2x$, donne une mobilité « drift » (perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$) $\mu' \simeq 0{,}06\ \mathrm{cm^2.V^{-1}.s^{-1}}$, indépendante de x et de P_{O_2}.

Les donneurs étant ainsi complètement ionisés, ceci implique, compte tenu de la position du niveau de Fermi, que le niveau d'énergie des $Ti_i^{4\cdot}$ soit au plus situé à 0,15 eV au-dessous de la bande de conduction.

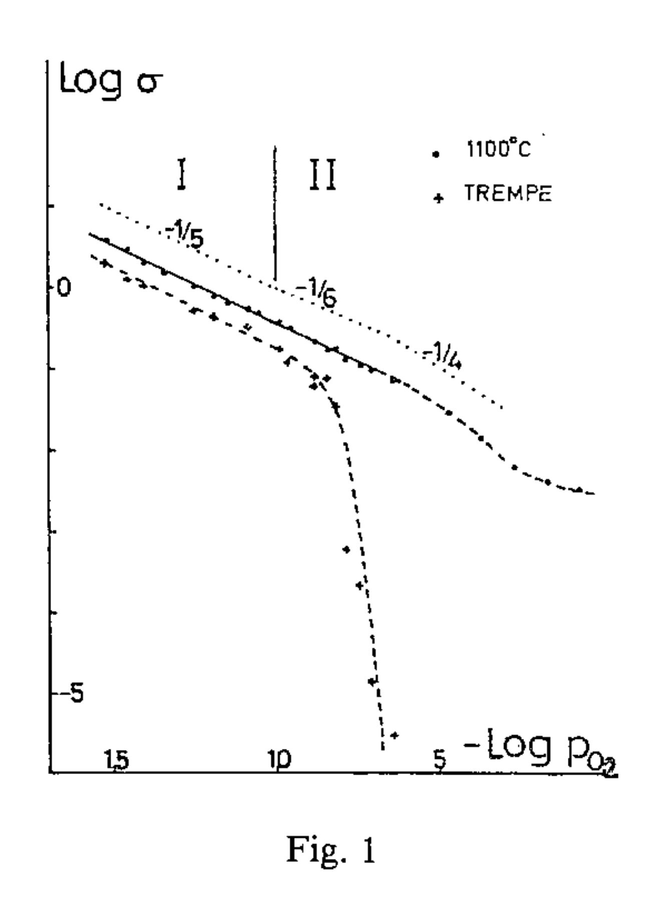


Fig. 1

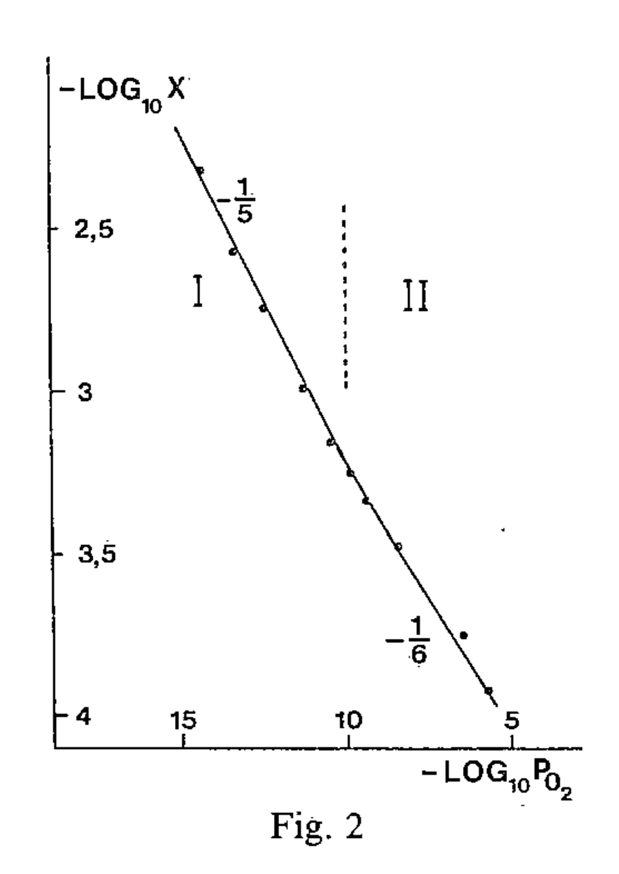


Fig. 2

Dans la région $\log P_{O_2} > -10$, les lacunes d'oxygène, doublement ionisées $V_O^{\cdot\cdot}$ interviennent, d'abord seules — pentes $-1/6$ —, puis en compensation des impuretés trivalentes — pentes $-1/4$ pour $\log \sigma$ — [5].

(*b*) Avant la trempe, on remplace le mélange oxydo-réducteur par de l'argon, ce qui ne change pas les valeurs de x et de σ (on « fige » l'état dû à la réduction). Dans ces conditions, la trempe est alors effectuée, et on vérifie que la composition reste constante, la conductivité variant seule. Notre dispositif nous permet d'enregistrer sans interruption la résistance R de l'oxyde, ainsi que sa température, en fonction du temps (*fig.* 3). Nous avons reporté sur la figure 1 la conductivité à 25°C après trempe.

Dans le domaine I, cette conductivité $\sigma = n \mu e$ est telle que $\sigma'/\sigma = \mathrm{Cte} \simeq 1{,}8$ (droites parallèles).

La concentration en défauts étant la même qu'à 1100°C, le seul changement est la redistribution des électrons sur les titanes interstitiels. L'énergie d'ionisation élevée des $Ti_i^{4\cdot}$, ainsi que l'existence peu probable de $Ti_i^{2\cdot}$ et de $Ti_i^{\cdot}$, nous amènent à ne considérer comme possible que la transformation

$$Ti_i^{4\cdot} + e' \to Ti_i^{3\cdot}$$

On a alors :

$$n = 3\,[Ti_i^{3\cdot}] = \frac{3}{2} x \qquad \text{soit} \quad \frac{n'}{n} = \frac{4}{3} = \mathrm{Cte}.$$

Des mesures identiques, que nous avons faites sur TiO_2 dopé au niobium, ont montré que la mobilité des électrons pouvait être considérée comme constante entre 1100 et 25°C. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Baumard de 1400 à 600°C [6].

Dans ces conditions, la valeur obtenue pour le rapport des conductivités est cohérente avec l'expérience.

Un raisonnement identique à celui utilisé pour $Ti_i^{4\cdot}$ indique que le niveau d'énergie de ce donneur à la température ambiante, doit être très proche de la bande de conduction.

Les énergies de 0,15-0,20 eV et de 0,01-0,03 eV trouvées par Seager [7] et attribuées par lui à un donneur « double » (non défini) sont voisines des nôtres. Par analogie, on peut alors identifier ce donneur au « couple » $\{ Ti_i^{3\cdot} - Ti_i^{4\cdot} \}$, la température fixant les concentrations relatives de ces deux espèces.

Dans le domaine II, on constate une chute brutale de la conductivité et, par la même, de la concentration en électrons.

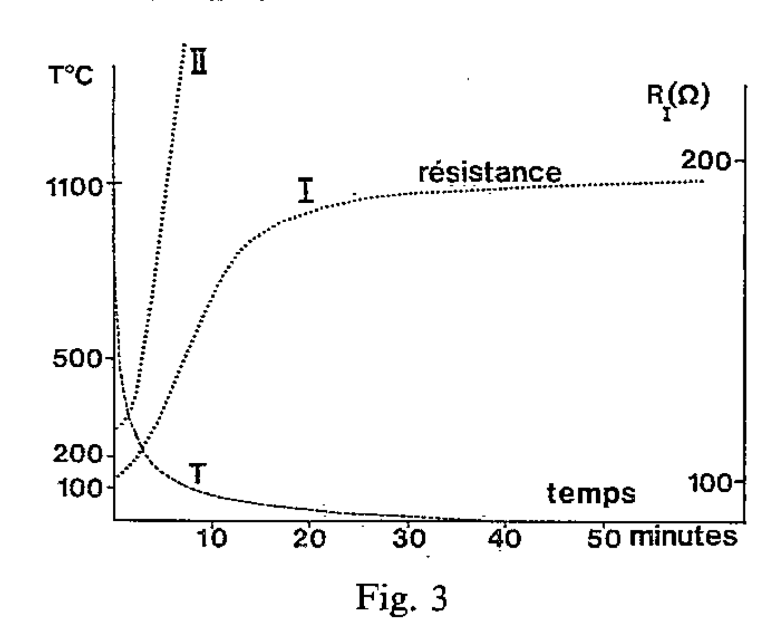


Fig. 3

Les lacunes d'oxygène ayant remplacé les titanes interstitiels, il est logique de leur attribuer la disparition des électrons. De donneurs à 1100°C, elles deviendraient des pièges profonds à la température, ceci étant dû à la remontée du niveau de Fermi lors de la décroissance de la température. Pour satisfaire à ces conditions, leur énergie d'ionisation serait de l'ordre de 0,40 eV.

Les variations de la résistance en fonction du temps (*fig.* 3) vont, elles-aussi, dans le sens de cette interprétation : augmentation très rapide indiquant un piégeage des électrons en contraste avec le domaine I où l'allure est celle d'une cinétique d'équilibre entre niveaux peu profonds. Des mesures d'effet Hall, actuellement en cours, permettront une localisation plus précise de tous ces niveaux d'énergie.

M. Grenet nous a fourni les monocristaux de rutile.

(*) Remise le 9 juillet 1979; acceptée le 16 juillet 1979.

[1] A. FUJISHIMA et K. HONDA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 1971, p. 1148.
[2] J. F. MARUCCO, P. GERDANIAN et M. DODE, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 906.
[3] C. PICARD et P. GERDANIAN, *J. Solid State Chem.*, 14, 1975, p. 66.
[4] J. F. BAUMARD, D. PANIS et D. RUFFIER, *Rev. Internat. Hautes Temp. Refract.*, 12, 1975, p. 321.
[5] P. KOFSTAD, *Non-stoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides*, Wiley, 1972.
[6] J. F. BAUMARD et E. TANI, *Phys. Stat. Sol.*, (*a*), 39, 1977, p. 373.
[7] C. H. SEAGER, *Solid State Commun.*, 20, 1976, p. 539.

J. F. M. : *Laboratoire des composés non stœchiométriques, E.R.A.* 680, *Université de Paris-XI*, 91405 *Orsay Cedex*,

J. G. et J.-P. L. : *Laboratoire de physique des matériaux solides, Université de Tours*, 37200 *Tours;*

P. L. : *Laboratoire d'Électrochimie interfaciale du C.N.R.S.*, 1, *place A.-Briand*, 92190 *Meudon.*

CHIMIE THÉORIQUE. — *Paramétrisation selon la méthode de Hückel étendue (EHT) des atomes d'oxygène en série époxydique et métal tricarbonyle.* Note (*) de **Roland Lissillour** et **Jean Étrillard,** transmise par Jean Barriol.

A partir d'un calcul itératif où l'on étudie l'évolution de la paramétrisation, on propose des paramètres en méthode EHT pour différents types d'atomes d'oxygène. Les valeurs obtenues pour les moments dipolaires calculés sont alors en bon accord avec l'expérience et confirment la paramétrisation proposée.

Parameters changes are studied by Iterative EHT calculations from which different oxygen atom parameters are derived. The computed dipole moment agree with experimental values and prove the reliability of the parametrization.

De nombreux résultats ([1] à [5]) pour des séries très variées de molécules ont prouvé la validité de la relation

(1) $$\mu^{\text{EHT}}_{\text{corrigé}} = 0{,}43 \quad \mu^{\text{EHT}}_{\text{calculé}},$$

proposée par A. Botrel et C. R. Guérillot [1]. Ces auteurs ont montré que, dans le cas de molécules comportant un atome d'oxygène carbonylique, cette relation ne vérifie plus convenablement l'expérience et que l'on peut alors mettre en cause la paramétrisation de l'oxygène. Une nouvelle définition des potentiels d'ionisation des états de valence de l'oxygène à partir d'un calcul itératif IEHT est alors possible. L'emploi de ces derniers paramètres en calcul EHT non itératif conduit à nouveau au facteur moyen de proportionnalité K = 0,43 permettant un bon accord avec la valeur expérimentale.

On rencontre la même difficulté dans l'étude des époxydes α-éthyléniques de formule générale

```
        O    R2
       / \  /
R1 — CH — C
            \
             C=CH—R4,
            /
          R3
```

l'emploi des paramètres classiques ([6], [7]) :

(2) $$H_{ii}(2s) = -32{,}3\,\text{eV}, \qquad H_{ii}(2p) = -14{,}8\,\text{eV},$$

conduit aux résultats suivants :

Époxyde	μ_{exp} (D)	μ_{calc} (D)	$K = \mu_{exp}/\mu_{calc}$
Oxiranne	1,90	5,65	0,34
Époxy propane	1,98	5,81	0,34
Époxy-2.3 butane R* R*	2,00	5,91	0,34
Époxy-2.3 butane R* S*	2,03	6,00	0,34
Époxy-1.2 butène-3	1,84	5,12	0,36
Méthyl-2 époxy-1.2 pentène-3 E	2,12	6,06	0,35
Diméthyl-2.3 époxy-3.4 pentène	2,06	6,05	0,34

Ainsi, on ne retrouve pas la valeur statistique du coefficient K. Le fait qu'on ne doit pas traiter identiquement les différents atomes d'oxygène, mais tenir compte de leurs états de valence respectifs est mis en évidence par l'étude IEHT de l'époxy-2.3 butanoate d'éthyle. Si on adopte, à l'itération zéro, les paramètres classiques (2) pour les trois types d'oxygène (hydroxylique, carbonylique et époxydique), le calcul, après convergence sur les charges, conduit aux résultats suivants :

	$O_{hydroxyle}$	$O_{carbonyle}$	Δ	$O_{époxyde}$	Δ
$H_{ii}(2s)$ eV.	−28,5	−26,7	1,8	−26,6	1,9
$H_{ii}(2p)$ eV.	−12,5	−11,1	1,4	−11,0	1,5

Les différences Δ obtenues par rapport aux paramètres de l'oxygène hydroxylique mettent en évidence l'évolution semblable des paramètres des atomes d'oxygène carbonylique et époxydique. Il paraît donc logique de choisir pour l'oxygène époxydique les paramètres précédemment déterminés sur l'acide benzoïque [1] pour un oxygène carbonylique. Les valeurs retenues pour le calcul EHT non itératif seront alors :

	$O_{hydroxyle}$	$O_{carbonyle}$	$O_{époxyde}$
$H_{ii}(2s)$ eV.	−32,3	−29,8	−29,8
$H_{ii}(2p)$ eV.	−14,8	−12,8	−12,8

Avec cette nouvelle paramétrisation, le calcul des moments dipolaires des molécules précédentes conduit aux valeurs ci-dessous :

	μ_{exp} (D)	μ_{calc}^{EHT} (D)	K	$\mu_{corrigé}^{EHT}$
Oxiranne	1,90	4,79	0,40	2,06
Époxypropane.	1,98	4,98	0,40	2,14
Époxy-2.3 butane R* R*.	2,00	5,12	0,40	2,20
Époxy-2.3 butane R* S*.	2,03	5,23	0,40	2,25
Époxy-1.2 butène-3..	1,84	4,28	0,43	1,84
Méthyl-2 époxy-1.2 pentène-3 E.	2,12	5,28	0,41	2,27
Diméthyl-2.3 époxy-3.4 pentène-1.	2,06	4,84	0,43	2,08

On retrouve alors en moyenne la valeur de la constante K avec, par conséquent, un bon accord entre la valeur de $\mu_{corrigé}^{EHT}$ et celle du moment dipolaire expérimental.

Un problème de même nature se pose pour l'étude des molécules organométalliques comprenant un trépied $M(CO)_3$ ($M = Fe, Cr, \ldots$) où « l'état de liaison » de l'oxygène laisse prévoir une paramétrisation plus proche de celle d'un oxygène carbonylique qu'hydroxylique. En fait, le moment dipolaire du benzène chrométricarbonyle — $C_6H_6Cr(CO)_3$ — ou benchrotrène, calculé selon les deux paramétrisations, a pour valeur :

	$O_{hydroxyle}$	$O_{carbonyle}$
$\mu_{corrigé}^{EHT}$ (D).	4,5	3,1

pour une valeur expérimentale variant de 4,3 D, 4,9 D [8] à 5,4 D [9]. Malgré les considérations précédentes, la paramétrisation classique (2) semble la mieux adaptée à l'étude de telles molécules. Afin de lever toute ambiguïté, nous avons étudié, en méthode IEHT, la molécule de benchrotrénoate de méthyle – $CH_3-CO_2C_6H_5Cr(CO)_3$ – où l'on rencontre les trois types d'oxygène. La paramétrisation, identique au départ, conduit en fin d'itération aux valeurs suivantes :

	$O_{hydroxyle}$	$O_{carbonyle}$	Δ	$O_{trépied}$	Δ
$H_{ii}(2s)$ eV	−29,0	−26,4	2,6	−28,4	0,6
$H_{ii}(2p)$ eV	−12,8	−10,8	2,0	−12,3	0,5

Cette étude met en évidence l'évolution pratiquement identique des paramètres des atomes d'oxygène du trépied tricarbonyle et ceux de l'oxygène hydroxylique. Ainsi nous pouvons admettre cette paramétrisation pour ce dernier type d'oxygène. Le moment dipolaire calculé de la molécule est alors :

$$\mu^{EHT}_{corrigé} = 4,9 \text{ Debyes},$$

pour une valeur mesurée de 4,6 Debyes.

On aboutit donc, pour les différents types d'atomes d'oxygène, à deux groupes de paramètres EHT :

– oxygènes hydroxylique et du CO des métaux carbonyles;

– oxygènes carbonylique et époxydique.

Ainsi se trouve, une nouvelle fois, confirmée la validité statistique de la relation (1) de même que la méthode de redéfinition des paramètres EHT par une étude comparative de l'évolution de ces paramètres en version itérative IEHT.

Les calculs ont été menés en utilisant les valeurs de Burns [10] pour les exposants des orbitales atomiques de Slater, et une double fonction *d* [11] pour l'atome de chrome. Les paramètres de Basch, Viste et Gray [12] sont utilisés pour les calculs itératifs. Les moments dipolaires de la série époxydique et du benchrotrénoate de méthyle ont été mesurés dans CCl_4 selon la méthode de Hedestrand [13].

(*) Remise le 25 juin 1979.

[1] A. Botrel et C. R. Guérillot, *J. Chim. Phys.*, 71, 1974, p. 969.
[2] *Ibid.*, p. 1240.
[3] *Ibid.*, p. 1293.
[4] A. Botrel, P. Dibout et R. Lissillour, *Theoret. Chim. Act. (Berlin)*, 37, 1975, p. 37.
[5] A. Botrel, P. Dibout, R. Lissilour et B. Picouays, *J. Chim. Phys.*, 71, 1974, p. 1288.
[6] J. F. Yan, F. A. Momany, R. Hoffmann et H. A. Scheraga, *J. Phys. Chem.*, 74, 1970, p. 420.
[7] R. Hoffmann, G. D. Zeiss et G. W. van Dine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 1485.
[8] E. O. Fischer et S. Schreiner, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 938.
[9] N. Strohmeier et D. von Hobe, *Z. Ekktrochem.*, 64, 1960, p. 945.
[10] G. Burns, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 1521.
[11] J. W. Richardson, W. C. Nieuwport, R. R. Powell et W. F. Edgell, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 1057.
[12] H. Basch, A. Viste et H. B. Gray, *Theoret. Chim. Act. (Berlin)*, 3, 1965, p. 458.
[13] G. Heidestrand, *Z. Phys. Chem.*, 32, 1929, p. 428.

Laboratoire de Chimie théorique,
Université de Rennes, campus de Beaulieu, 35042 *Rennes Cedex.*



CHIMIE ANALYTIQUE. — *Comportement électrochimique de quelques oxydes de fer et de cuivre.* Note (*) de **Pierre Foulatier** et **Michel Lenglet**, présentée par Gaston Charlot.

Le comportement électrochimique de quelques oxydes tels que CuO, Cu_2O, FeO, Fe_2O_3, $CuFeO_2$, $CuFe_2O_4$ a été étudié dans le diméthylsulfoxyde, en utilisant une électrode à pâte de carbone, contenant l'électrolyte comme liant.

L'étude des courbes $i=f$ (E) peut être une méthode de recherche du Fe (II) et du Cu (I) dans les ferrites de cuivre non stœchiométriques.

Electrochemical behaviour of some oxides such as CuO, Cu_2O, FeO, Fe_2O_3, $CuFe_2$, $CuFe_2O_4$ has been studied in dimethylsulfoxide, using a carbon paste electrode, containing an electrolyte as binder.

The study of $i=f$ (E) curves may be a way of approaching Fe (II) and Cu (I) in non stoichiometric copper ferrites.

La réduction électrochimique de sulfures de fer [1], d'oxydes de fer [2] ou de sulfures de cuivre ([3], [4], [5]), a été étudiée en milieu aqueux à l'aide d'électrodes à pâte graphite de conceptions différentes. Seul le sulfure cuivreux non stœchiométrique a fait l'objet de travaux en milieu non aqueux [6].

En vue de déterminer le comportement électrochimique de ferrites de cuivre non stœchiométriques ou de magnétites substituées au cuivre, nous nous sommes tout d'abord intéressés à chacun des couples Fe^{3+}/Fe^{2+} et Cu^{2+}/Cu^{+} dans le diméthylsulfoxyde, le milieu aqueux étant exclu à cause de la dismutation des ions Cu^{+}.

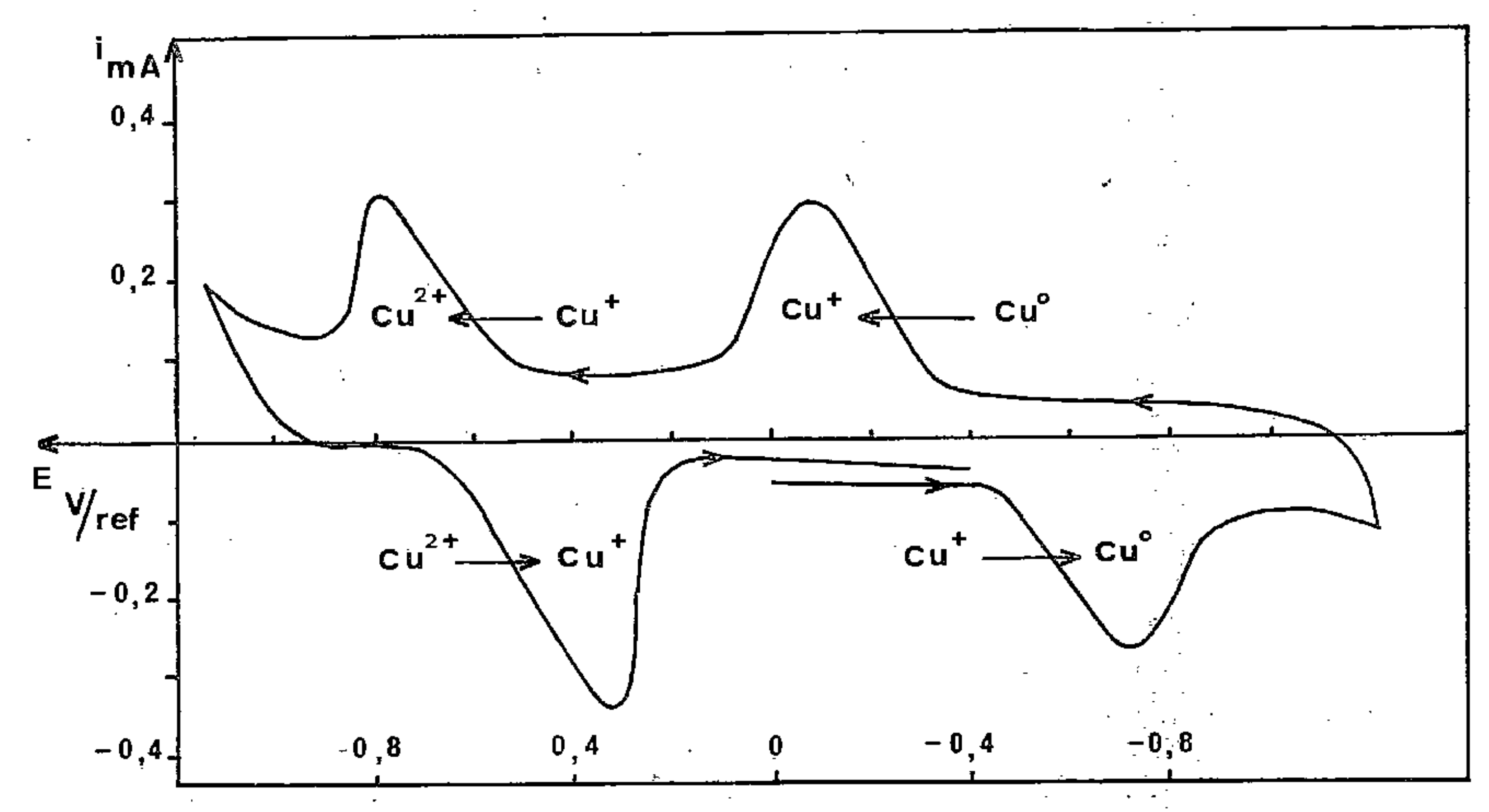


Fig. 1. — Courbe $i=f$ (E) de CuCl (1 mg) dans 200 mg de graphite liant électrolytique DMSO + LiCl (1 M). Vitesse de balayage de potentiels 5.10^{-4} V.s^{-1}.

L'étude est effectuée à l'aide d'une électrode à pâte graphite du type de celle utilisée par R. Vallot et coll. [7], la pâte étant constituée d'un mélange comprenant : graphite, produit électroactif pulvérulent et liant [solution de DMSO + LiCl (1 M); compacté *in situ* sous faible pression].

Les courbes voltampérométriques sont obtenues par balayage anodique ou cathodique, à l'aide d'un montage à trois électrodes. L'électrode de référence est faite d'un fil d'argent plongeant dans une solution de $AgCl_2^-$ 10^{-2} M dans le DMSO [8].

A. Fool et coll. [9] situent les potentiels de demi-vague des couples Cu^{2+}/Cu^{+} et Cu^{+}/Cu^{0} respectivement à $E^1_{1/2}=0,300$ V/ENH et $E^2_{1/2}=0,05$ V/ENH. Les courbes sont tracées sur électrode tournante de graphite vitreux dans la solution suivante : perchlorate cuivrique 6.10^{-3} M; $LiClO_4$ 10^{-1} M, acide paratoluène sulfonique 10^{-2} M dans le DMSO.

La figure 1 présente la courbe voltampérométrique de CuCl ou $CuCl_2$ obtenue avec une électrode à pâte graphite dans le domaine (−1, +1 V). Elle se traduit par deux pics en oxydation et deux pics en réduction.

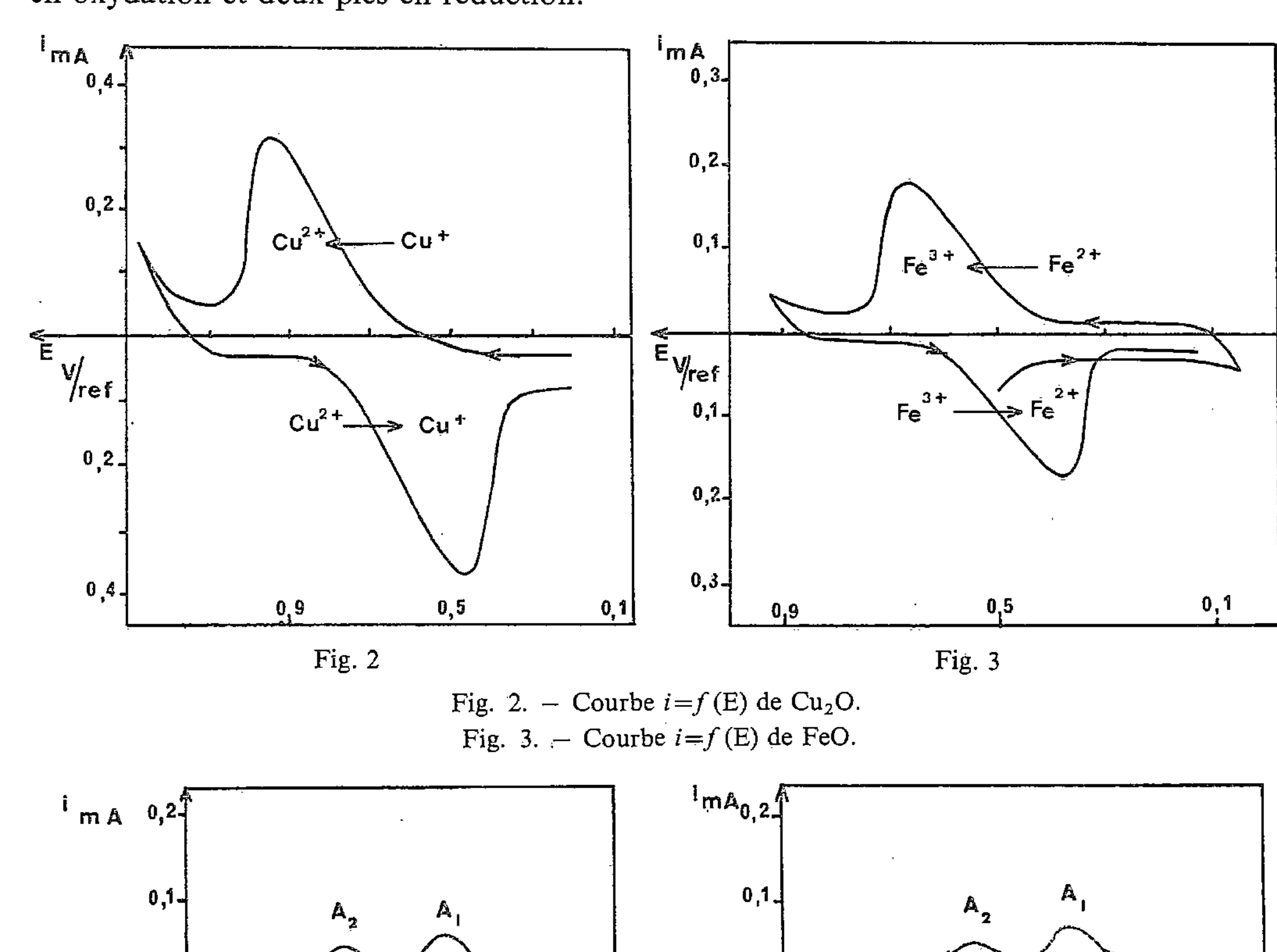


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Courbe $i=f$ (E) de Cu_2O.
Fig. 3. — Courbe $i=f$ (E) de FeO.

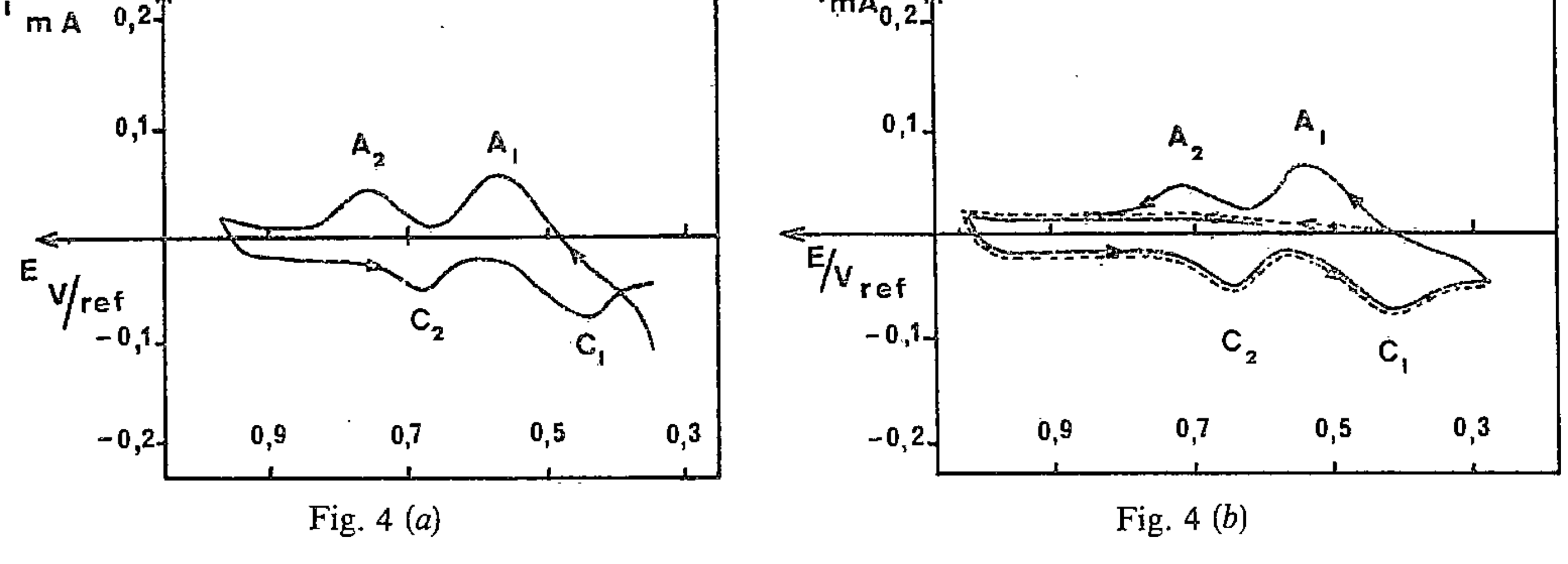


Fig. 4 (*a*) Fig. 4 (*b*)

Fig. 4 *a*, *b*. — Courbes $i=f$ (E) de $CuFe_2O_4$;
courbe I : ————; courbe II : ----- (*fig*. 4 *b*).

Signalons la déformation des courbes $i=f$ (E) avec la concentration de l'espèce électroactive dans la pâte : l'intervalle ΔEp séparant pour chaque couple les pics anodiques et cathodiques croît de façon identique lorsque la masse de produit augmente; cependant, la demi-somme 1/2 ($E_{ox}+E_{Red}$) des potentiels de pics correspondant à un couple Redox donné, reste constante et voisine des valeurs suivantes : 0,56±0,02 V pour Cu^{2+}/Cu^{+} et −0,26+0,02 V pour Cu^{+}/Cu^{0}.

La variation de l'intensité du courant de pic en fonction de la quantité de produit est linéaire pour des masses comprises entre 0,2 et 1 mg.

Au-delà de la limite supérieure de cet intervalle, nous observons un effet de saturation.

Le tracé des courbes intensité-potentiel de CuCl 10^{-3} M dans les conditions expérimentales suivantes : milieu DMSO, électrolyte LiCl 1 M, électrode de graphite tournante, conduit à des valeurs identiques des potentiels de demi-vague.

Les essais effectués sur les oxydes de cuivre stœchiométriques CuO et Cu_2O, dans le domaine de potentiel (+0,2 à 1,2 V), se traduisent par des courbes voltampérométriques analogues à celle présentée sur la figure 2. Les potentiels de pic correspondant au couple Cu^{2+}/Cu^{+} satisfont à la relation $1/2(E^1_{ox}+E^1_{Red})\simeq 0,70\pm 0,02$ V.

Toutes les expériences sur les oxydes ont été effectuées dans les conditions expérimentales suivantes : 0,5 mg de substance électro-active dans 200 mg de graphite, liant : DMSO + LiCl 1 M + HCl 10^{-2} M, vitesse de balayage 2,5 10^{-4} V.s^{-1}.

Une étude identique réalisée avec les oxydes FeO et Fe_3O_4 conduit au même type de courbe (*fig.* 3). La demi-somme 1/2 ($E_{ox}+E_{Red}$) relative au couple Fe^{3+}/Fe^{2+} est égale à $0,50\pm 0,02$ V.

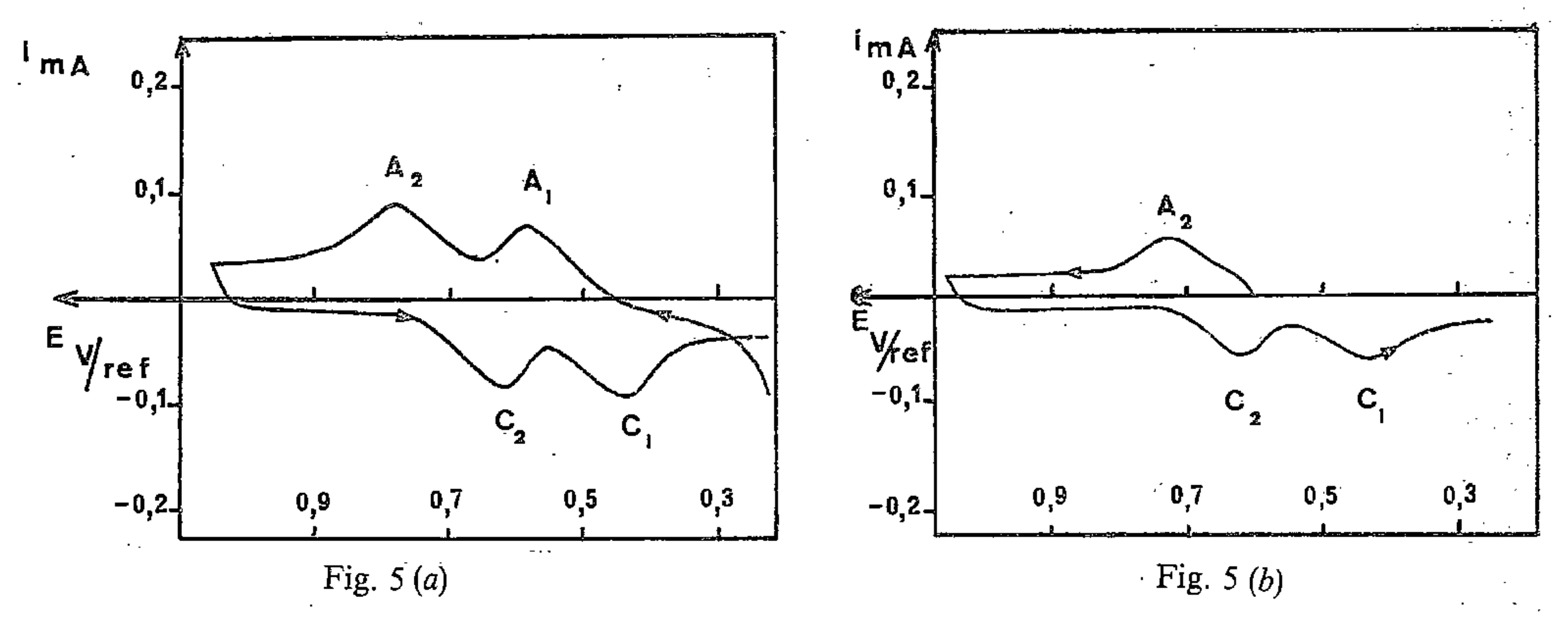


Fig. 5 (*a*) Fig. 5 (*b*)

Fig. 5 *a*, *b*. — Courbes $i=f$(E) de $CuFeO_2$.

L'étude électrochimique de $CuFe_2O_4$ et de $CuFeO_2$ réalisée dans des conditions expérimentales rigoureusement identiques à celles adoptées dans l'analyse des oxydes simples a permis d'obtenir les résultats suivants.

Si le premier balayage de potentiels, imposé à l'électrode, est anodique (+0,3; +1 V) la courbe présente les pics A_1 et A_2 correspondant respectivement à l'oxydation de Fe^{2+} et à celle de Cu^{+} (*fig.* 4 *a*).

Le balayage cathodique présente les pics C_2 et C_1 qui de toute évidence doivent être associés à A_2 et A_1, les demi-sommes des potentiels de pics 1/2 ($Ep_{A_1}+Ep_{C_1}$) et 1/2 ($Ep_{A_2}+Ep_{C_2}$) sont égales à $0,49\pm 0,02$ et $0,71\pm 0,02$ V. Les balayages cycliques suivants montrent des pics plus intenses et situés aux mêmes potentiels.

En reprenant la même expérience, le départ du balayage de potentiels étant reporté juste avant le pic A_2 (+0,6 V), le voltammogramme n'a plus de pic anodique (*fig.* 4 *b*, courbe I). Le même phénomène est observé lorsque le départ du balayage anodique est fixé avant le pic A_1 (+0,4 V), (*fig.* 4 *b*, courbe II).

Dans la première expérience (*fig.* 4 *a*), l'existence des pics A_1 et A_2 ne peut s'expliquer que par la réduction préalable du fer III et du cuivre II de $CuFe_2O_4$ dans le domaine de potentiel précédant l'apparition des pics.

La courbe voltampérométrique du ferrite cuivreux $CuFeO_2$ présente en balayage oxydation (0,2; +1 V) les mêmes pics A_1 et A_2 (*fig.* 5 *a*). Si le balayage anodique débute à +0,6 V, nous observons uniquement le pic A_2 (*fig.* 5 *b*).

L'analyse de ces résultats expérimentaux permet d'envisager l'utilisation des courbes $i=f$ (E) pour la recherche du cuivre (I) dans les ferrites de cuivre non stœchiométriques. Pour

cela, il est nécessaire de situer le potentiel de départ du premier balayage anodique au pied du pic A_2.

Nous étendons actuellement cette méthode d'analyse à la mise en évidence du fer (II) dans ces mêmes matériaux. Ainsi, dans l'étude d'un ferrite de lithium et de cuivre ayant subi un recuit de 800°C en atmosphère d'azote, la courbe obtenue lors du premier balayage anodique amorcé à +0,4 V présente les deux pics A_1 et A_2 caractéristiques de la présence du Fe (II) et de cuivre (I) confirmée par d'autres techniques dont la spectrométrie Mössbauer.

Cependant, il faut se garder de toute conclusion hâtive dans l'interprétation de ces courbes en raison de l'influence des conditions de préparation et des traitements thermiques subis par l'échantillon.

(*) Remise le 16 juillet 1979.

[1] B. Henry, J. M. Lecuire et J. Bessiere, *J. Electroanal. Chem.*, 83, 1977, p. 111-115.

[2] J. M. Lecuire et Y. Pillet, *J. Electroanal. Chem.*, 91, 1978, p. 99-106.

[3] M. C. Brage, M. Lamache et D. Bauer, *Analusis*, 6, n° 7, 1978, p. 284-288.

[4] M. Lamache, D. Kende et D. Bauer, *Nouv. J. Chim.*, 1, n° 5, 1977, p. 377-381.

[5] M. C. Brage, M. Lamache et D. Bauer, *Electrochem. Acta*, 24, 1978, p. 25-30.

[6] B. Henry, J. M. Lecuire et J. Bessiere, *J. Electroanal. Chem.*, 73, 1976, p. 35-42.

[7] R. Vallot, J. Gal, R. Messina et L. T. Yu, *International Society of Electrochemistry* (25*th Meeting*, Brighton, England, 22-27 septembre 1974, p. 454-457).

[8] J. Courtot-Coupez et M. le Demezet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 2, 1967, p. 4744-4749.

[9] A. Foll, M. le Demezet et J. Courtot-Coupez, *J. Electroanal. Chem.*, 35, 1972, p. 41-54.

Laboratoire de Chimie analytique, I.N.S.C.I.R.,
Faculté des Sciences, B.P. n° 8, 76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Spectres Raman polarisés du composé* $K_3(UO_2)_2F_7.2H_2O$. Note (*) de **Nguyen Quy Dao, Jean Heckly** et **Henry Brusset**, présentée par Paul Bastien.

Les spectres Raman polarisés du composé $K_3(UO_2)_2F_7.2H_2O$ ont été obtenus sur un monocristal taillé perpendiculairement aux directions des axes de l'indicatrice des indices. Les résultats obtenus ont permis d'attribuer à toutes les raies observées les types de symétrie des vibrations de la chaîne $[(UO_2)_2F_6-F_{2/2}]_{\infty}^{3-}$ de symétrie de site C_{2h}.

The polarized Raman spectra of $K_3(UO_2)_2F_7.2H_2O$ *were obtained with a single crystal cut perpendicular to the principal axes of the ellipsoid indexes. The results obtained enabled us to assign all the observed Raman lines to the symmetry of the vibrational modes of the* $[(UO_2)_2F_6-F_{2/2}]_{\infty}^{3-}$ *anion chain of the site symmetry* C_{2h}.

Dans une précédente Note [1] nous avons présenté le spectre vibrationnel du composé $K_3(UO_2)_2F_7.2H_2O$ (I) à l'état polycristallin. Nous nous proposons de présenter dans ce travail les résultats de l'étude spectroscopique de diffusion Raman obtenus sur un monocristal de (I).

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — Les monocristaux de (I) ont été obtenus à partir d'un mélange de fluorure de potassium et de fluorure d'uranyle dans la proportion molaire de 1,5 : 1 dissous dans le minimum d'eau. La cristallisation se fait par évaporation lente de la solution à température constante de 35°C, à l'aide d'une étuve spéciale, thermorégularisée avec une grande précision. Les cristaux ont été obtenus au bout de 3 semaines.

L'identification des cristaux a été faite par leur diagramme de diffraction X à l'état pulvérulent. L'étude morphologique de ces cristaux montre que ceux-ci présentent les mêmes caractéristiques que ceux obtenus par Walker, Cromer et Staritzky [2]. L'étude cristallographique a montré que le composé (I) cristallise dans le système monoclinique [3]. Dans ces conditions, afin de pouvoir étudier l'état de polarisation du monocristal, il a été nécessaire, ainsi que le démontrent Berenblut, Dawson et Wilkinson [4], de tailler et polir le cristal perpendiculairement aux axes de l'ellipsoïde des indices. Le cristal une fois taillé présente les dimensions approximatives de $3 \times 5 \times 4$ mm. L'orientation du cristal a été effectué par diffraction X à l'aide des techniques du cristal tournant, de Weissenberg et de précession. L'enregistrement des spectres Raman polarisés a été fait avec un spectrophotomètre « Coderg PH1 » muni d'un laser argon-krypton. La longueur d'onde utilisée est celle du krypton à 647,1 nm et la puissance correspondante est de 150 mW.

En désignant par X, Y, Z, les axes de l'ellipsoïde des indices (l'axe binaire étant confondu avec l'axe des Z), nous avons pu enregistrer les spectres expérimentaux suivants (les notations sont équivalentes à celles de Porto) : (1) Z (XX) Y; (2) Z (YY) X; (3) Y (ZZ) X; (4) Z (XY) X; (4') Z (YX) Y; (4'') Y (XY) X; (5) Z (YZ) X; (5') Z (YZ) Y; (5'') Y (ZY) X; (6) Z (XZ) X; (6') Z (XZ) Y; (6'') Y (XZ) X.

La précision des fréquences est estimée à ± 1 cm^{-1} pour les raies fines et bien séparées, et à ± 3 cm^{-1} pour les raies larges.

RÉSULTATS. — La structure cristalline [3] montre que le composé est constitué de deux chaînes en zig-zag séparées par des cations K^+ et des molécules d'eau de cristallisation. La symétrie de site de la chaîne est C_{2h}.

TABLEAU

Fréquences de diffusion Raman du composé (I) dans le domaine 1 100 cm^{-1}-20 cm^{-1}

Poudre		Monocristal													
	I/I_0	Z (XX) Y	Z (YY) X	Y (ZZ) X	Z (XY) X	Z (YX) Y	Y (XY) X	Z (YZ) X	Z (YZ) Y	Y (ZY) X	Z (XZ) X	Z (XZ) Y	Y (XZ) X	Symétrie	Attribution
20,5..	4	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
30....	5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
41....	9	–	–	–	–	–	–	–	–	42	–	–	41,5	Bg	
47....	18	–	47,5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	Ag	
52....	12	–	–	–	–	–	–	52,5	–	53	–	–	–	Bg	
73....	13	–	71,5	–	71	73	72	–	–	–	–	–	–	Ag	
83,5..	13	–	–	–	–	–	–	83,5	83	84	–	–	–	Bg	Mode de réseau
87....	13	88	–	87	–	–	–	–	–	–	–	–	–	Ag	
103...	{ –	–	–	100	99	–	99	–	–	–	100	99	99	Ag+Bg	
	{ 10	–	–	–	–	–	–	103	103	103	–	–	–	Bg	
113,5.	11	110	–	–	111	113	112	–	–	–	111	111	111	Ag+Bg	
–	–	–	132	–	–	–	133	–	–	–	–	–	–	Ag	
138,5.	3	–	–	–	138	139	–	–	–	–	–	–	–	Ag	
166...	{ 1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	164	164	164	Bg	γ (U-F_p)
	{ –	167	167	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	Ag	δ (U-F)
172...	1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	206	–	205	–	–	–	–	–	–	–	–	–	Ag	–
215,5.	10	–	–	–	–	–	–	217,5	217	217,5	217	218	218	Bg	γ (U-F)
246...	11	247	–	244 à	245	246	345	247	246	247	245	148	247	Ag+Bg	δ^{as} (OUF)
268...	7	–	268	266	266	268	267	–	–	–	–	–	–	Ag large	δ (OUF)
–	–	275	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	Ag	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–	310	312	311	311	312	Bg	–
322...	1	325	–	325	–	–	–	–	–	–	–	–	–	Ag	ν^s(U-F)
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	371	–	368	371	Bg	–
382...	2	380	–	383	–	380	383	–	–	–	–	–	–	Ag	ν^s(U-F_p)
440...	1	436	439	438	–	–	438	–	–	–	–	–	–	Ag	ν^s (U-F)
–	–	–	–	–	–	–	–	–	473	477	–	–	–	Bg	–
840...	100	841,5	840	841	–	840	840	840	840	839	840	840,5	839,5	Ag	ν^s (UO_2)
908...	1	–	907	908	–	–	–	–	–	–	–	–	–	Ag	ν^{as} (UO_2)

Le dénombrement des vibrations d'une chaîne, à l'aide de la théorie des groupes donne les résultats suivants :

$$\Gamma_{vib} = 19\ Ag + 17\ Bg + 18\ Au + 18\ Bu;$$
$$\Gamma_{rot} = 1\ Ag + 2\ Bg;$$
$$\Gamma_{ac} = 1\ Au + 2\ Bu.$$

On s'attend donc à trouver sur les spectres Raman 19 raies de symétrie Ag et 17 raies de symétrie Bg.

Berenblut, Dawson et Wilkinson [4] ont montré que, lors du passage des axes cristallographiques aux axes de l'indicatrice des indices, les tenseurs de polarisabilité gardent la même forme pour un système monoclinique. Dans ces conditions, l'ensemble des spectres (1) à (4), nous permet d'obtenir toutes les vibrations de type Ag; les spectres (4') et (4″), théoriquement identiques au spectre (4) ont été effectués pour estimer l'erreur éventuelle d'une mauvaise orientation du cristal, l'effet d'imperfection de la taille du cristal et de sa cristallisation. Pareillement les spectres (5) et (6) nous donnent toutes les vibrations de types Bg, les spectres (5'), (5″), (6'), (6″) ayant été faits pour vérification.

Le tableau donne les résultats expérimentaux obtenus. Ces résultats nous ont permis d'attribuer les deux types de symétrie à toutes les raies observées. Sur les 19 et 17 raies de type Ag et Bg nous avons pu en observer respectivement 17 et 12.

L'attribution de ces raies aux différents modes de vibration a été faite par analogie avec les résultats obtenus au laboratoire sur les séries $M_3UO_2F_5$ (M=K, Rb, Cs, NH_4), $K_5(UO_2)_2F_9$ et $M_4(UO_2)_2F_8.2H_2O$ (M=Rb, Cs).

Une attribution plus précise des raies par une analyse en coordonnées normales de la chaîne complète est actuellement en cours au laboratoire.

(*) Remise le 16 juillet 1979.

[1] NGUYEN QUY DAO, H. BRUSSET et M. KNIDIRI, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 511.
[2] D. I. WALKER, DON T. CROMER et E. STARITZKY, *Anal. Chem.*, 28, 1956, p. 1501.
[3] NGUYEN QUY DAO et S. CHOUROU, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 879.
[4] B. J. BERENBLUT, P. DAWSON et G. R. WILKINSON, *Spectrochimica Acta*, 1971, 27 A, p. 1849.

Laboratoire de Chimie et Physicochimie minérales,
École centrale des Arts et Manufactures,
Grande Voie des Vignes, 92290 Chatenay-Malabry.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Constantes de couplage* ^nJ (^{13}C, ^{13}C) *et déplacements chimiques du carbone*-13 *d'hétérocycles dérivés du thiazole*. Note (*) de **Jeanine Llinarès, Robert Faure** et **Émile-Jean Vincent**, transmise par Max Mousseron.

Deux thiazolines et trois thiazolidines marquées au carbone-13 ont été étudiées par résonance magnétique du carbone-13. L'enrichissement isotopique permet, d'une part l'attribution univoque des signaux de résonance et, d'autre part, la mesure de treize constantes de couplage $^{13}C-{}^{13}C$, dont une à travers trois liaisons.

Carbon-13 *NMR spectra of two thiazolines and three thiazolidines are reported. Labelling has provided unequivocal shift assignments and thirteen coupling constants* $^{13}C-{}^{13}C$, *including a long range* ^3J.

L'étude en résonance magnétique nucléaire du carbone-13 de molécules isotopiquement enrichies permet, non seulement l'attribution univoque des signaux de résonance, mais surtout la détermination des constantes de couplage ^nJ (C, C). Dans le cadre d'une étude physicochimique d'hétérocycles dérivés du thiazole [1], nous avons été amenés à préparer les molécules suivantes marquées au carbone-13 en position 4.

1 R_2 : CH_3 3 R_2 : H   5

2 R_2 : SCH_3 4 R_2 : CH_3

Les spectres de carbone-13 ont été enregistrés, en solution dans le benzène deutérié (60 % en volume de C_6D_6), sur un spectromètre « Varian NV-14 » opérant à la fréquence de 15,087 MHz. Les déplacements chimiques sont rapportés au signal du TMS pris comme référence interne, et sont donnés avec une précision supérieure à $0{,}1.10^{-6}$. Les constantes de couplage sont, quant à elles, données à $\pm$ 0,5 Hz.

1. DÉPLACEMENTS CHIMIQUES. — Les déplacements chimiques sont rassemblés dans le tableau I. Du fait de l'enrichissement isotopique en position 4, l'attribution des déplacements chimiques des carbones C-4 et C-5 est sans ambiguïté. Ces attributions confirment que le carbone en α de l'azote est plus déblindé que celui adjacent au soufre [2], et que, dans les dérivés du thiazole partiellement ou totalement saturés, l'ordre des déplacements chimiques est le suivant [3] : $\delta C-2 > \delta C-4 > \delta C-5$. Dans le cas des dérivés **1** et **4**, le groupement méthyle en 2, situé en β de l'azote, devrait être plus déblindé que son homologue en 4. L'analyse des couplages confirme cette hypothèse, puisque le signal dédoublé par le couplage avec le carbone C−4 apparaît à champ plus fort.

Le spectre de la diméthyl-2.4 thiazolidine **4** indique la présence de deux isomères, la forme *trans* étant deux fois plus abondante que la forme *cis*. La prépondérance de la forme *trans* a été établie de la façon suivante : le cycle thiazolidinique existe préférentiellement sous une forme enveloppe de sommet N ([4]-[6], les substituants adoptant alors des positions pseudoaxiales ou pseudoéquatoriales. La similitude des déplacements chimiques du méthyle en position 4, dans le cas de la thiazolidinethione **5** et des thiazolidines **3** et **4** (*cis* et *trans*), est une preuve de l'absence de tout phénomène stérique particulier, et indique que, dans ces différentes structures, le substituant conserve la même orientation. Par ailleurs, il a été établi que l'énergie minimale pour la méthyl-4 thiazolidine ([4], [7]) correspond à une position

pseudoaxiale pour le méthyle; il en est de même pour le groupement méthyle de **5** [8], ce qui conduit pour l'isomère *cis* à une conformation préférentielle diaxiale, tandis que dans le cas de l'isomère *trans*, si le méthyle en 4 est pseudoaxial, celui en 2 est pseudoéquatorial. Les déplacements chimiques du méthyle en 2, dans les deux formes isomères de **4**, encadrent la valeur correspondante de la méthyl-2 thiazolidine dont on ne connaît pas la conformation. Stothers [9] note, qu'en série pentagonale, un méthyle axial situé en α d'un carbonyle, est déblindé par rapport à son homologue équatorial. Dans l'hypothèse où le doublet libre de l'azote possède un effet magnétique analogue, on est conduit à attribuer la valeur à $24{,}3.10^{-6}$ au méthyle axial, donc à l'isomère *cis*. Dans ces conditions (tableau I), les carbones du cycle de **4** *cis* sont plus blindés que ceux de l'isomère *trans*, ce qui est en accord avec la présence de deux substituants axiaux dans la molécule [9].

TABLEAU I

Déplacements chimiques du carbone-13 ([a])

N°	Composés	C−2	C−4	C−5	CH_3−2	CH_3−4
1	Diméthyl-2.4 Δ^2 thiazoline	162,9	73,1	41,3	20,1	20,6
2	Méthyl-4 thiométhyl-2 Δ^2 thiazoline	164,0	73,3	42,0	15,2	20,4
3	Méthyl-4 thiazolidine	54,6	61,1	40,7	−	18,5
4	Diméthyl-2.4 thiazolidine *cis*	64,6	58,8	42,7	24,3	19,0
	Diméthyl-2.4 thiazolidine *trans*	66,2	61,6	43,2	21,5	18,8
5	Méthyl-4 thiazolidinethione-2	200,6	59,8	39,6	−	19,1
6	Thiazolidine ([b])	55,6	53,1	34,0		−
7	Méthyl-2 thiazolidine ([b])	66,9	52,8	36,6	22,2	−

([a]) Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million par rapport au TMS.

([b]) Valeurs de la référence [3].

2. CONSTANTES DE COUPLAGE ^1J (C, C). — Les composés étudiés étant marqués en position 4, on observe, dans tous les cas, deux couplages : l'un endocyclique ^1J (C−4, C−5), l'autre exocyclique ^1J (C−4, CH_3). Notons que ces couplages interviennent toujours entre des carbones de type sp^3.

TABLEAU II

Constantes de couplage ^1J (C, C) ([a])

N°	Composés	^1J (C−4, C−5)	^1J (C-4, CH_3)
1	Diméthyl-2.4 Δ^2 thiazoline	29,9	38,6
2	Méthyl-4 thiométhyl-2 Δ^2 thiazoline	30,2	38,4
3	Méthyl-4 thiazolidine	30,0	37,6
4	Diméthyl-2.4 thiazolidine *cis*	39,5	40,1
	Diméthyl-2.4 thiazolidine *trans*	29,5	37,9
5	Méthyl-4 thiazolidinethione-2	33,5	37,1

([a]) Les couplages sont exprimés en hertz.

Les résultats du tableau II montrent que les couplages endocycliques des molécules **1**, **2**, **3** et **4** *trans* sont pratiquement identiques et voisins de 30 Hz. Cependant, ces valeurs sont inférieures à celles habituellement observées dans la littérature [10] entre deux carbones sp^3 : $34\,Hz < {}^1J < 39\,Hz$. L'électronégativité de l'azote qui devrait augmenter la valeur de ce couplage [10] ne semble pas avoir d'influence sur ^1J (C−4, C−5), puisque celui-

COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

CONTENTS

VOLUME 289 — SECTION C

No. 5 — SESSION OF SEPTEMBER 24th 1979

COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLE DES ARTICLES

TOME 289 — N° 5 — SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

Séance du 24 septembre 1979

PARTIE SCIENTIFIQUE

Chimie physique

Catalyse

Thermochimie

Chimie du solide

Chimie analytique

Chimie minérale

Chimie végétale

TABLE DES ARTICLES

TOME 289 — N° 5 — SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

Séance du 24 septembre 1979

AUTEURS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Destruction des oxydes d'azote dans les gaz de queue des unités industrielles, notamment des unités de production d'acide nitrique* (1). Note (*) de

Odile Dessaux, Pierre Goudmand et **Marc Mattot,** présentée par Paul Laffitte.

Les oxydes d'azote dans les gaz de queue des unités industrielles, notamment des unités de production d'acide nitrique, sont détruits par les atomes d'azote N (^{4}S) à la pression atmosphérique et à température ambiante. La méthode proposée est un procédé extrêmement fiable permettant la destruction totale de NO_x pour des teneurs comprises entre 340 et 1 000 . 10^{-6}.

Nitrogen oxides which are in the effluent gases from various manufactures, specially from nitric acid production manufacture, are decomposed by nitrogen atoms N (^{4}S) at atmospheric pressure and at ambient temperature. This simple and cheap process is a method of complete NO_x removal from an effluent gaseous mixture comprising NO_x between 340 *and* $1\,000 \times 10^{-6}$.

I. INTRODUCTION. — Un nombre très élevé de travaux a été consacré aux procédés de destruction industrielle des rejets d'oxydes d'azote NO_x ($x = 1$ ou 2), particulièrement dans les centrales thermiques et les gaz de queue des unités de production d'acide nitrique. Pratiquement les méthodes couramment utilisées [1] sont : l'absorption des vapeurs nitreuses par des solutions alcalines, la décomposition catalytique des oxydes d'azote, l'adsorption sur tamis moléculaire. Elles ont pour inconvénient d'être coûteuses et de ne pas permettre un abaissement suffisant de la concentration des oxydes d'azote compte tenu de la sévérité croissante des différentes législations.

Plus récemment des méthodes physicochimiques diverses ont été proposées : bombardement électronique [2], action d'un champ électrique haute fréquence [3], photodestruction [4], décomposition dans un plasma chaud [5]. Dans ce dernier cas, la décomposition à l'intérieur du plasma est suivie d'une formation secondaire d'oxydes d'azote au moment du refroidissement des gaz, à moins de rajouter au système des catalyseurs pour l'élimination des atomes d'oxygène, ce qui limite considérablement l'intérêt de la méthode.

II. — PRINCIPE THÉORIQUE. — La destruction des oxydes d'azote par l'azote atomique suivant les réactions fondamentales [6] :

$$\text{(I)}\qquad N + NO \rightarrow N_2 + O, \quad k_1 \simeq 10^{-10}\ \text{cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1},$$

$$\text{(II)}\qquad N + NO_2 \rightarrow N_2 + O_2, \quad k_2 \simeq 10^{-12}\ \text{cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

est accompagnée de réactions de recombinaison plus lentes dont certaines régénèrent les oxydes :

$$\text{(III)}\qquad N + NO \rightarrow N_2O,$$

$$\text{(III')}\qquad N + NO_2 \rightarrow N_2O + O,$$

$$\text{(IV)}\qquad NO + O \rightarrow NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\nu, \quad k_4 \simeq 10^{-11}\ \text{cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1},$$

$$\text{(V)}\qquad N + O \rightarrow NO^* \rightarrow NO + h\nu, \quad k_5 \simeq 10^{-32}\ \text{cm}^6.\text{molécule}^{-2}.\text{s}^{-1},$$

$$\text{(VI)}\qquad N + N \rightarrow N_2^* \rightarrow N_2 + h\nu, \quad k_6 \simeq k_5.$$

Les valeurs des constantes cinétiques et les résultats expérimentaux montrent que la destruction de NO_x suivant les réactions totales (I) et (II) est incomplète dans la zone A (*fig.* 1) puisque [N] < [NO_x] et devient optimale pour [N] = [NO_x]. Dans la zone B, l'excès

d'atomes d'azote permet, d'un point de vue stoechiométrique, l'existence de la réaction (V). Toutefois les réactions (I) et (II) étant environ 10^{20} fois plus rapides que la réaction de production (V), la destruction des oxydes d'azote suivant (I) et (II) s'effectue avec un bon rendement dans cette zone B et les conditions de destruction ne sont pas critiques.

III. Application industrielle. — Cette méthode est proposée par Suzuki [7] comme procédé de destruction des oxydes d'azote pour des pressions comprises entre 1 et 14 Torr. Il s'agit d'un domaine de pression où l'application industrielle est inexistante, puisque les oxydes d'azote sont produits et doivent être normalement détruits à pression atmosphérique.

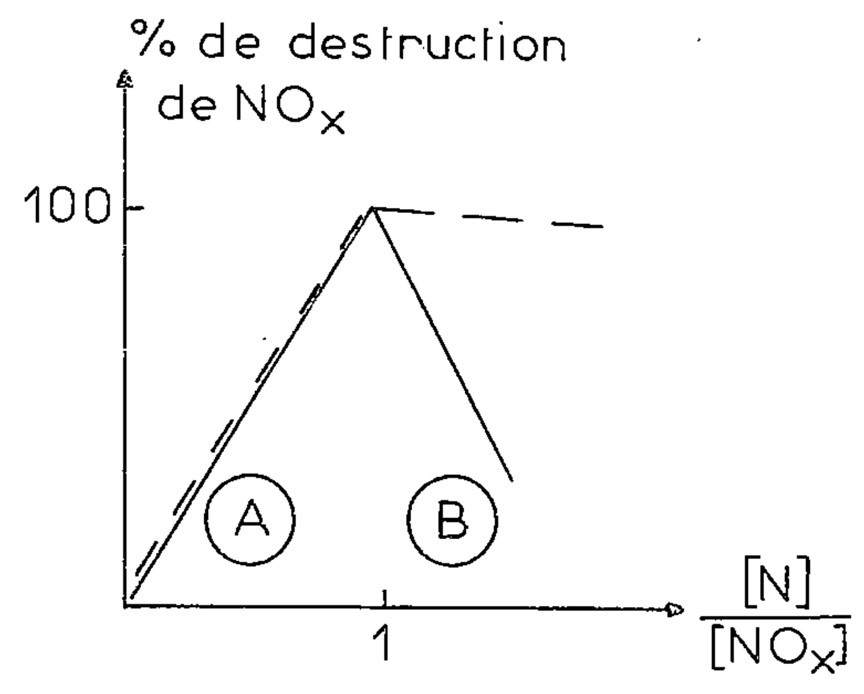


Fig. 1. ——— bilan stoechiométrique; — — — bilan cinétique.

Par ailleurs, les réactions (I) et (II) sont postulées dans une méthode de destruction dans un plasma à des températures variant entre 5 000 et 6 000 K [5]. Outre le fait que rien ne permet d'assurer la réalité de telles réactions dans un tel système fortement ionisé, ce dernier possède l'inconvénient signalé ci-dessus (§ I).

Nous décrivons ici un procédé mis au point au laboratoire conduisant à la destruction par les atomes d'azote N (^4S) des oxydes d'azote à température ambiante ~ 300 K et à la pression atmosphérique.

IV. Réalisation expérimentale. — Le réacteur 6 comporte une anode creuse en fer (A) par où arrive le flux d'azote avec un débit de 550 l/h et une cathode en fer (C) dirigée perpendiculairement à l'anode (*fig.* 2). Ces électrodes sont distantes de 4 à 5 mm et sont reliées à un générateur de courant continu fonctionnant sous une tension de 1 000 à 1 500 V, la puissance délivrée est d'une centaine de watt. Le courant d'azote peut être obtenu par dérivation du courant de gaz de queue en un point situé en amont du point d'introduction (I) du courant d'azote activé dans le courant de gaz de queue.

La méthode de dosimétrie des oxydes d'azote utilisée consiste à oxyder NO en NO_2 par l'apport d'un excès important d'oxygène et à doser NO_2 par spectrométrie d'absorption.

NO est véhiculé par un courant d'azote (gaz porteur) vers l'orifice de la chambre haute tension située à 2 cm de la décharge. Après réaction, les gaz sont refroidis [7] puis mélangés à l'oxygène [8] dont le débit est de 200 l/h (débit total dans l'installation = 750 l/h — pression totale voisine de 800 Torr). Cette opération permet l'oxydation de NO en NO_2, les gaz étant ensuite envoyés vers le dispositif de mesure [9]. Ce dernier comprend une lampe à iode, un monochromateur à réseau, une cellule de mesure de 80 cm de longueur, un photomultiplicateur présentant une réponse maximale entre 400 et 600 nm et un enregistreur.

V. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Des mesures chromatographiques ont permis de mettre en évidence que N_2O formé suivant les réactions (III) et (III') n'est pas produit dans notre système expérimental à une concentration supérieure à 6.10^{-6}, limite de sensibilité de la méthode.

Les résultats expérimentaux ci-après sont obtenus pour des concentrations : $[N] \sim [NO_x]$ de façon à optimiser le rendement de destruction (cf. *fig.* 1) (cette condition est aisément repérable, car elle est caractérisée par l'absence de toutes les réactions à l'origine d'émissions

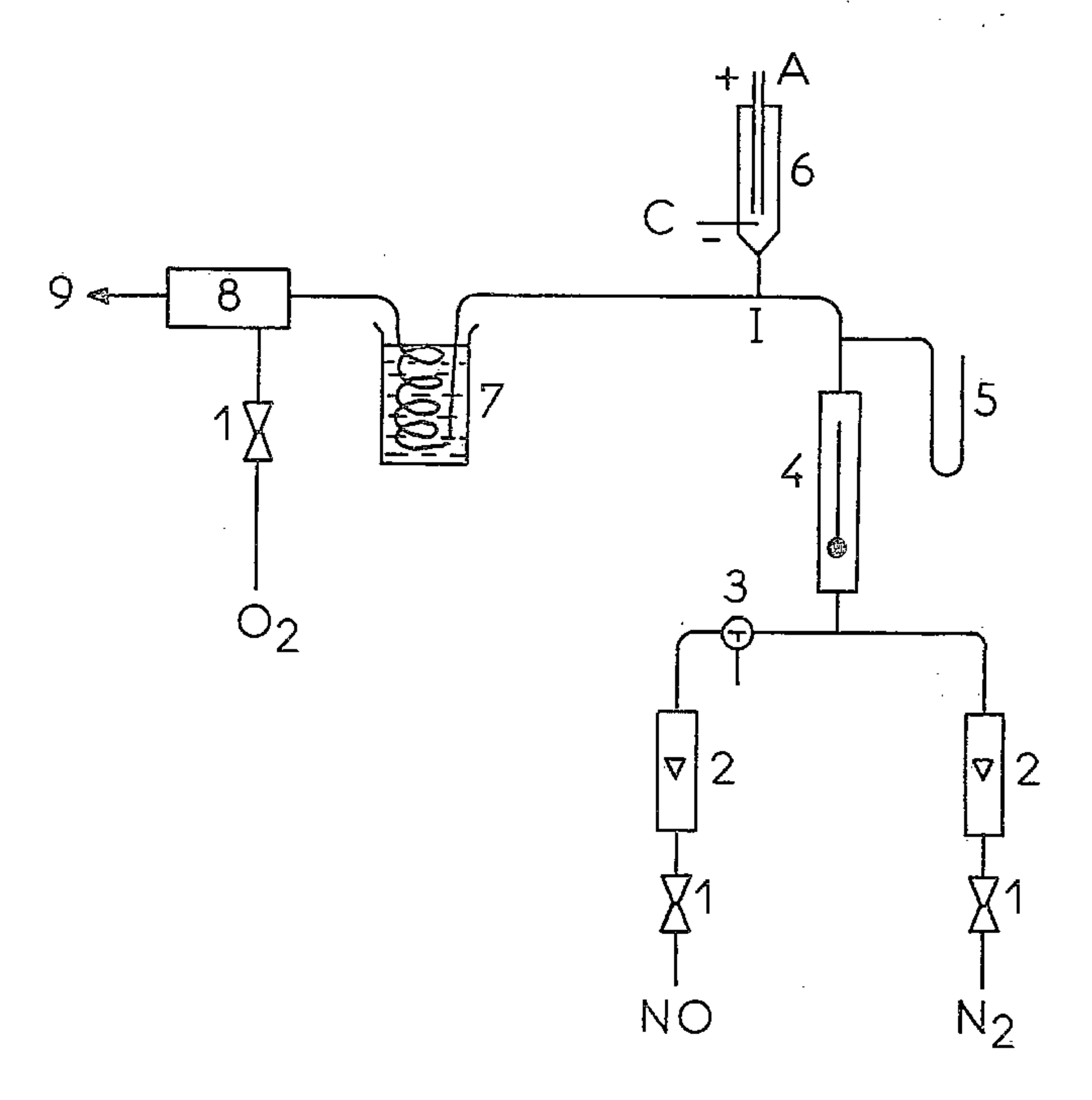


Fig. 2. — Schéma de principe : 1, vannes de réglage; 2, débimètres; 3, robinet à trois voies; 4, thermomètre; 5, colonne à mercure; 6, chambre haute tension, A : anode, C : cathode; 7, refroidisseur; 8, oxydeur; 9, vers la cellule de mesure.

lumineuses [(IV), (V), (VI)]. Tous les essais effectués pour des teneurs en NO_x comprises entre 340 et $1\,000.10^{-6}$ ont conduit à des résultats reproductibles : la destruction est totale dans les limites de sensibilité de la méthode de détection.

Aux concentrations supérieures à $1\,000.10^{-6}$, la puissance fournie par le générateur haute tension ne permet pas de fonctionner dans les conditions optimales de destruction : $[N] < [NO_x]$ (zone A, *fig.* 1). Néanmoins des essais réalisés à $1\,600.10^{-6}$ conduisent à une destruction voisine de 85 %.

Des recherches sont actuellement en cours au laboratoire pour améliorer le dispositif de production des atomes d'azote. L'utilisation d'un générateur de plasma froid par ondes centimétriques permettra la destruction des oxydes d'azote à des concentrations beaucoup plus importantes et améliorera le rendement énergétique de destruction. Ce dernier est peut satisfaisant dans le cas présent : l'énergie électrique dépensée pour la destruction d'une molécule-gramme de NO ou NO_2 est évaluée à 1,5 kWh. Par ailleurs ce travail est complété par une étude cinétique des réactions impliquées à pression atmosphérique.

VI. — CONCLUSION. — La méthode proposée constitue un procédé extrêmement fiable permettant la destruction totale de NO_x. Ce dispositif peut être utilisé en continu ou en discontinu et être adjoint éventuellement à des installations qui ne sont pas à l'abri d'augmentations accidentelles de rejet d'oxydes d'azote. Dans une telle utilisation en discontinu, la mise en marche pourrait être commandée automatiquement dès que la teneur des oxydes d'azote du gaz de queue dépasse une valeur prédéterminée.

Bien que le présent travail concerne plus particulièrement une unité de production d'acide nitrique, son application peut être étendue à toute unité industrielle rejetant des gaz de queue contenant des oxydes d'azote, telles les centrales thermiques.

(¹) Ce travail a fait l'objet d'une demande de brevet n° 78 19762 déposée le 3 juillet 1978.

(*) Remise le 18 juin 1979; acceptée le 17 septembre 1979.

[1] P. CHOVIN et A. ROUSSEL, *Physicochimie et physiopathologie des polluants atmosphériques*, Masson, Paris, 1973.

[2] Japanese Patent Application Laid-Open n° 93268/1974.

[3] (*a*) R. BES, G. LACOSTE et J. MAHENC, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 731; (*b*) G. LACOSTE, R. BES et J. MAHENC, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 736.

[4] Japanese Patent Application Laid-Open n° 62366/1974.

[5] Brevet français n° 2 376 818/1978.

[6] (*a*) A. N. WRIGHT et C. A. WINKLER, *Active Nitrogen*, Academic Press, 1968; (*b*) M. A. A. CLYNE et B. A. THRUSH, *Proc. Roy. Soc.*, A 261, 1961, p. 259; *Nature*, 189, 1961, p. 56.

[7] S. SUZUKI, Brevet US. n° 4 076 606/1978.

Laboratoire de Physicochimie des États excités et des Radicaux libres C_2,
Centre de Spectrochimie, Université des Sciences et Techniques de Lille,
B.P. n° 36, 59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de la tension et de l'adsorption interfaciales solide-liquide du système Fe-Pb-Cu.* Note (*) de **Orlando Gomez Moreno, Lucien Coudurier, Nicolas Eustathopoulos** et **Pierre Desre**, présentée par Jacques Bénard.

L'isotherme de la tension interfaciale solide-liquide du système Fe-Pb-Cu, déterminée à T = 1 100°C par la méthode des « angles dièdres », est utilisée pour calculer, à l'aide de l'équation d'adsorption de Gibbs, la ségrégation du cuivre à l'interface entre le fer solide et le plomb liquide.

From the solid-liquid interfacial tension isotherm of the Fe-Pb-Cu system, determined at T = 1 100°C by the "dihedral angle method", the segregation of Copper to the solid iron-liquid lead interface is calculated using the Gibbs adsorption equation.

L'adsorption chimique interfaciale, Γ_i, d'un constituant i dans les systèmes polyconstitués peut être évaluée semi-quantitativement à partir de mesures de tension interfaciale, σ, en fonction du potentiel chimique μ_i, à l'aide de l'équation d'adsorption de Gibbs :

(1) $$d\sigma = -\sum_i \Gamma_i \, d\mu_i, \text{ à } T = \text{Cte}.$$

Cette méthode, appliquée avec succès aux interfaces solide-vapeur et liquide-vapeur des systèmes métalliques, n'est pas utilisable pour les interfaces solide-liquide des alliages binaires, faute d'une variance thermodynamique suffisante. Pour cette raison, mais aussi parce que les méthodes physiques d'analyse de surfaces ne sont pas actuellement utilisables pour des interfaces solide-liquide, il n'a pas été jusqu'ici possible de mettre en évidence de façon incontestable l'existence d'une ségrégation importante à ce type d'interfaces.

Dans ce mémoire nous présentons l'évaluation de la ségrégation interfaciale pour le système Fe-Pb-Cu. Ce système à trois constituants permet en effet d'étudier la variation de σ_{SL} en fonction de la composition, à température constante, et rend ainsi possible l'application de l'équation (1). Sur le tableau I nous donnons les caractéristiques des trois binaires constitutifs (fractions molaires dans les phases solide et liquide en équilibre et les énergies d'interchange des solutions « pseudorégulières »).

TABLEAU I

Caractéristiques des binaires Fe-Pb, Fe-Cu et Cu-Pb à T = 1 100°C.

Système A-B	Solubilité limite		(kcal/mole)	
	X_A^L	X_B^S	Solide	Liquide
Fe-Pb..........	8.10^{-4}	$2,6.10^{-6}$	35	18,5
Fe-Cu..........	0,033	0,075	8,3	8,8
Cu-Pb..........	Miscibilité	–	–	4,6

La méthode des « angles dièdres » utilisée pour déterminer la tension interfaciale solide-liquide, σ_{SL}, consiste à réaliser, à une température donnée, l'équilibre entre deux phases, l'une solide, l'autre liquide. A l'intersection d'un joint de grain avec la phase liquide, il se forme un sillon d'angle dièdre φ qui résulte de l'équilibre entre la tension intergranulaire, σ_{SS}, et la tension interfaciale solide-liquide. Cet équilibre se traduit par la relation de Smith [1] :

(2) $$\sigma_{SS} = 2\,\sigma_{SL} \cos\frac{\varphi}{2}.$$

Lorsqu'on connaît la tension intergranulaire du système étudié, il suffit de mesurer l'angle dièdre φ pour déterminer σ_{SL}.

La réalisation de l'équilibre entre le solide et le liquide s'effectue de la manière suivante : dans un tube de quartz on place une plaquette ($20 \times 20 \times 2$ mm) de fer polycristallin (de pureté 99,995 %) préalablement polie et recuite (diamètre moyen des grains : 0,5 mm) et l'alliage Pb-Cu (obtenu par fusion des métaux purs de qualité 99,999 %) en quantité suffisante pour enrober le fer et pour que le passage d'une partie du cuivre dans le fer ne modifie pratiquement pas la composition du liquide. Après avoir fait le vide dans l'ampoule, celle-ci est scellée sous gaz réducteur (Ar, 5 % H_2), placée dans un four à résistance et maintenue à T = 1 100°C pendant environ 150 h. Ce temps est nécessaire pour que les angles des sillons formés soient mesurables. Les échantillons sont ensuite trempés, sectionnés perpendiculairement à la surface initiale de la plaquette de fer, les surfaces sont polies et attaquées au nital. Les mesures d'angles s'effectuent en plaçant la section polie de l'échantillon sur le support rotatif, muni d'une échelle graduée d'un microscope optique. Le grossissement utilisé est de 600. L'incertitude sur une mesure individuelle d'angle est de ± 3°. Pour déterminer l'angle dièdre vrai nous avons mesuré une centaine d'angles par échantillon. La valeur médiane de la distribution expérimentale d'angles est identifiée à l'angle dièdre vrai [2]. L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau II.

TABLEAU II

$K = \dfrac{x^L_{Cu}}{x^L_{Cu} + x^L_{Pb}}$	0	0,025	0,094	0,285	0,491	0,732	1
N (nombre d'angles mesurés)	70	150	54	117	102	103	115
φ (degrés)	140 ± 2	126 ± 2	108 ± 4	96 ± 3	72 ± 5	61 ± 4	46 ± 3
σ_{SL}/σ_{SS}	1,462	1,101	0,851	0,747	0,618	0,580	0,543
σ_{SL} (*) (erg.cm^{-2})	1 118 ± 50	842 ± 30	651 ± 30	572 ± 16	473 ± 15	444 ± 10	416 ± 5

(*) L'incertitude sur σ_{SL} est celle correspondant à l'incertitude sur l'angle φ.

AT = 1 100°C, la différence entre la valeur de la tension intergranulaire du fer saturé en Pb ($\sigma_{SS} = 740 \pm 150$ erg.cm^{-2} [3]) et celle du fer saturé en Cu ($\sigma_{SS} = 790 \pm 150$ erg.cm^{-2} [3]) étant peu significative, le calcul de σ_{SL} à partir des rapports σ_{SL}/σ_{SS} est fait en prenant pour toutes les compositions étudiées, $\sigma_{SS} = 765$ erg.cm^{-2}.

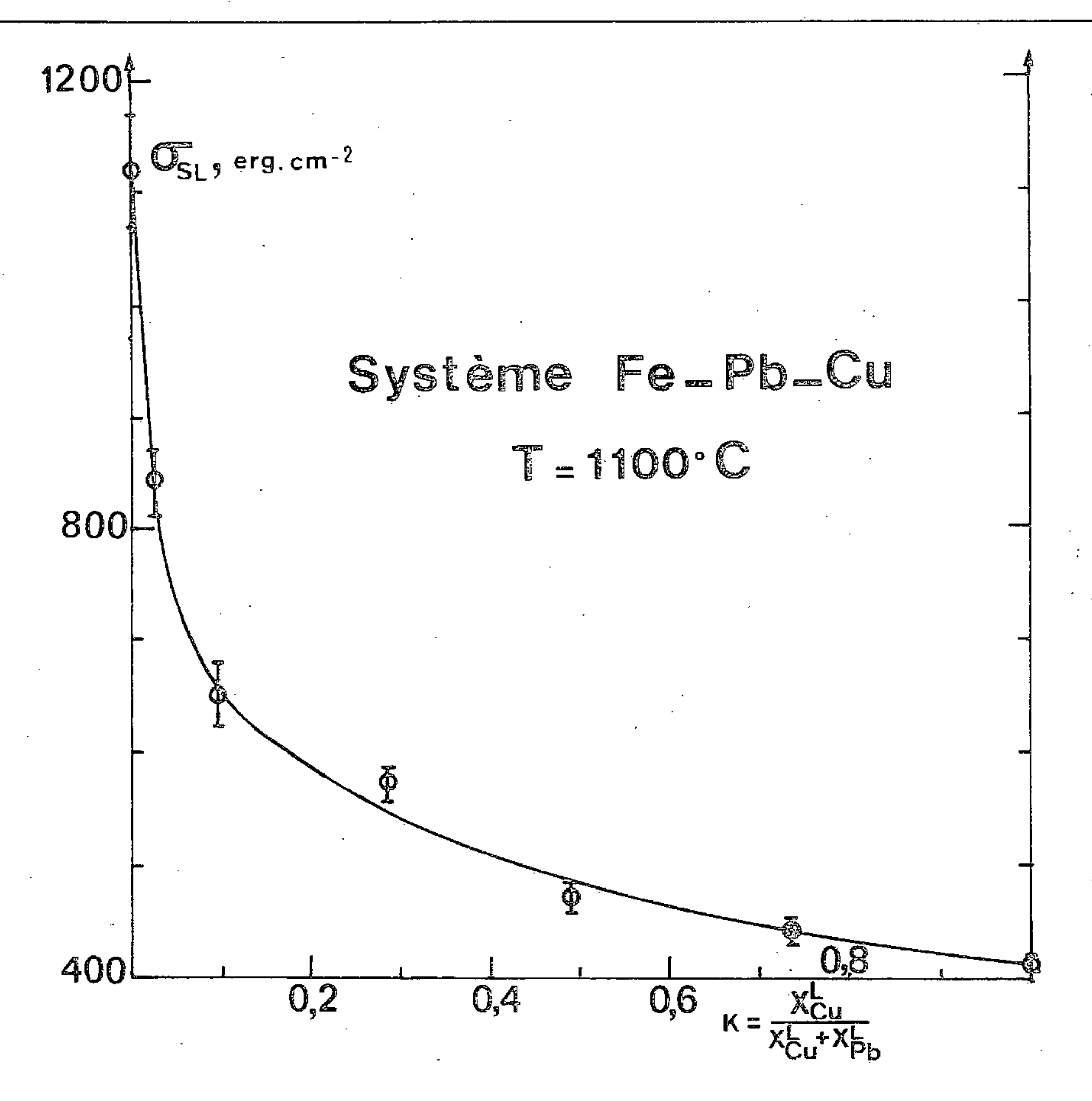
La figure indique la variation de σ_{SL} en fonction de la composition de la phase liquide. Nous pouvons remarquer une décroissance importante de σ_{SL} avec l'addition de Cu dans Pb, décroissance qui est très marquée surtout pour les faibles fractions molaires de cuivre. Notons que cette forme de variation de σ_{SL} est analogue à celle qui a été observée pour les tensions superficielles solide-vapeur et liquide-vapeur de métaux lorsqu'on ajoute un soluté tensioactif [4].

Pour calculer l'adsorption interfaciale nous représentons le système solide-interface-liquide par un ensemble d'atomes occupant les sites d'un même réseau. Ceci entraine la relation :

$$\Gamma_{Cu} + \Gamma_{Pb} + \Gamma_{Fe} = 0. \tag{3}$$

En appliquant la relation de Gibbs-Duhem pour les solutions volumiques du solide et du liquide et en tenant compte de la relation (3), l'équation (1) devient :

$$\frac{d\sigma}{d\mu_{Cu}} = -\Gamma_{Cu/Fe}\left(1 - \frac{d\mu_{Pb}}{d\mu_{Cu}}\right), \tag{4}$$



Tension interfaciale solide-liquide du système Fe-(Pb-Cu) en fonction de la composition de la phase liquide.

où $\Gamma_{Cu/Fe}$ est l'adsorption relative de Cu par rapport à Fe, définie par l'expression

$$\Gamma_{Cu/Fe}=\Gamma_{Cu}-\Gamma_{Fe}\frac{x^L_{Cu}-x^S_{Cu}}{x^L_{Fe}-x^S_{Fe}}.$$

Pour les alliages liquides riches en Pb ($x^L_{Cu} < 0,05$) nous avons $x^L_{Cu}/x^S_{Cu} \simeq$ Cte $\simeq 5$, $x^L_{Fe} < 10^{-3}$, $x^S_{Fe} \# 1$ de telle sorte que $\Gamma_{Cu/Fe} \simeq \Gamma_{Cu}$. En appliquant pour les alliages dilués en Cu la loi de Henry pour le soluté (Cu) et la loi de Raoult pour le solvant (Pb) nous obtenons :

$$\Gamma_{Cu/Fe} \simeq \Gamma_{Cu}=-\frac{1}{RT}\frac{x^L_{Pb}.x^L_{Cu}}{x^L_{Pb}+x^L_{Cu}}\left(\frac{d\sigma_{SL}}{dx^L_{Cu}}\right).$$

L'application de cette relation pour $x^L_{Cu}=0,025$ et $(d\sigma_{SL}/dx^L_{Cu})=-1,1.10^4$ erg.cm^{-2} (*fig.*) donne $\Gamma_{Cu}=14,2.10^{14}$ atomes/cm^2. Dans l'hypothèse d'une interface en monocouche parallèle à un plan (111) c. f. c, cette valeur conduit à une fraction molaire interfaciale du cuivre $x'_{Cu} \simeq 0.9$, ce qui correspond à un facteur d'enrichissement de l'interface $x'_{Cu}/x^S_{Cu} \simeq 180$. Pour des valeurs de x^L_{Cu} supérieures à 0,10 l'interface est saturée en Cu et la décroissance lente de σ_{SL} en fonction de la fraction molaire en Cu de la phase liquide est principalement due à la modification de la composition des phases volumiques.

La ségrégation interfaciale marquée de Cu peut être interprétée en remarquant que l'établissement d'une couche riche en Cu entre les phases fer et plomb revient à remplacer des interactions, fortement répulsives, du type Fe-Pb par des interactions énergétiquement plus favorables Fe-Cu et Cu-Pb ($\lambda^{L}_{Fe-Pb} > \lambda^{L}_{Cu-Pb} + \lambda^{L}_{Fe-Cu}$). De plus, le fait que la tension interfaciale du fer pur, σ^{0}_{SL}, soit supérieure à celle du cuivre, favorise l'adsorption de ce dernier élément [5].

A notre connaissance de tels effets d'adsorption aux interfaces n'avaient été jusqu'ici observés que pour les joints de grains ou les surfaces libres des alliages solides et liquides.

(*) Reçue le 5 septembre 1979, acceptée le 17 septembre 1979.

[1] C. S. Smith, *Trans. A.I.M.E.*, 175, 1948, p. 15.
[2] O. K. Riegger et L. H. van Vlack, *Trans. A.I.M.E.*, 218, 1960, p. 933.
[3] O. Gomez Moreno, *Thèse*, Grenoble, 1978.
[4] J. C. Joud, N. Eustathopoulos, A. Bricard et P. Desre, *J. Chim. Phys.*, 9, 1973, p. 1290.
[5] N. Eustathopoulos, J. C. Joud et P. Desre, *J. Chim. Phys.*, 5, 1974, p. 777.

Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie métallurgiques, associé au C.N.R.S., L.A. 29, E.N.S.E.E.G., Domaine Universitaire, B. P. n° 44, 38401 Saint-Martin-d'Hères.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des couches d'oxyde anodique de titane formées sous tensions élevées.* Note (*) de **Jean-Claude Marchenoir, Jean-Pierre Loup** et **Jean Masson,** transmise par Paul Caro.

L'oxydation anodique du titane est étudiée sous des tensions supérieures à la tension d'étincelles (100 V). Les résultats expérimentaux obtenus sont interprétés en fonction des deux théories essentielles du claquage des couches minces de diélectrique, la théorie par avalanche électronique et la théorie par effet thermique.

The anodic oxidation of titanium is studied with voltages higher than the sparking voltage (100 V). The experimental results are explained with regard to the two essential theories of breakdown in thin dielectric layers, avalanche theory and thermal theory.

L'oxydation anodique du titane a fait l'objet de nombreuses publications, tout au moins en ce qui concerne les tensions de polarisation V inférieures à 100 V. L. Arsov [1] indique que dans ce domaine, l'épaisseur d de la couche d'oxyde dans l'acide sulfurique 1 N, croît linéairement avec la tension selon la loi

$$d=\alpha V \quad \text{avec} \quad \alpha=25,0\,\text{Å/V}. \tag{1}$$

Cet auteur a également montré l'existence de cristallites d'anatase dans une matrice amorphe. Nous avons mis en évidence [2] que dans ce même milieu, l'anatase est progressivement remplacée à partir de 130 V par la phase rutile lorsque nous augmentons la tension

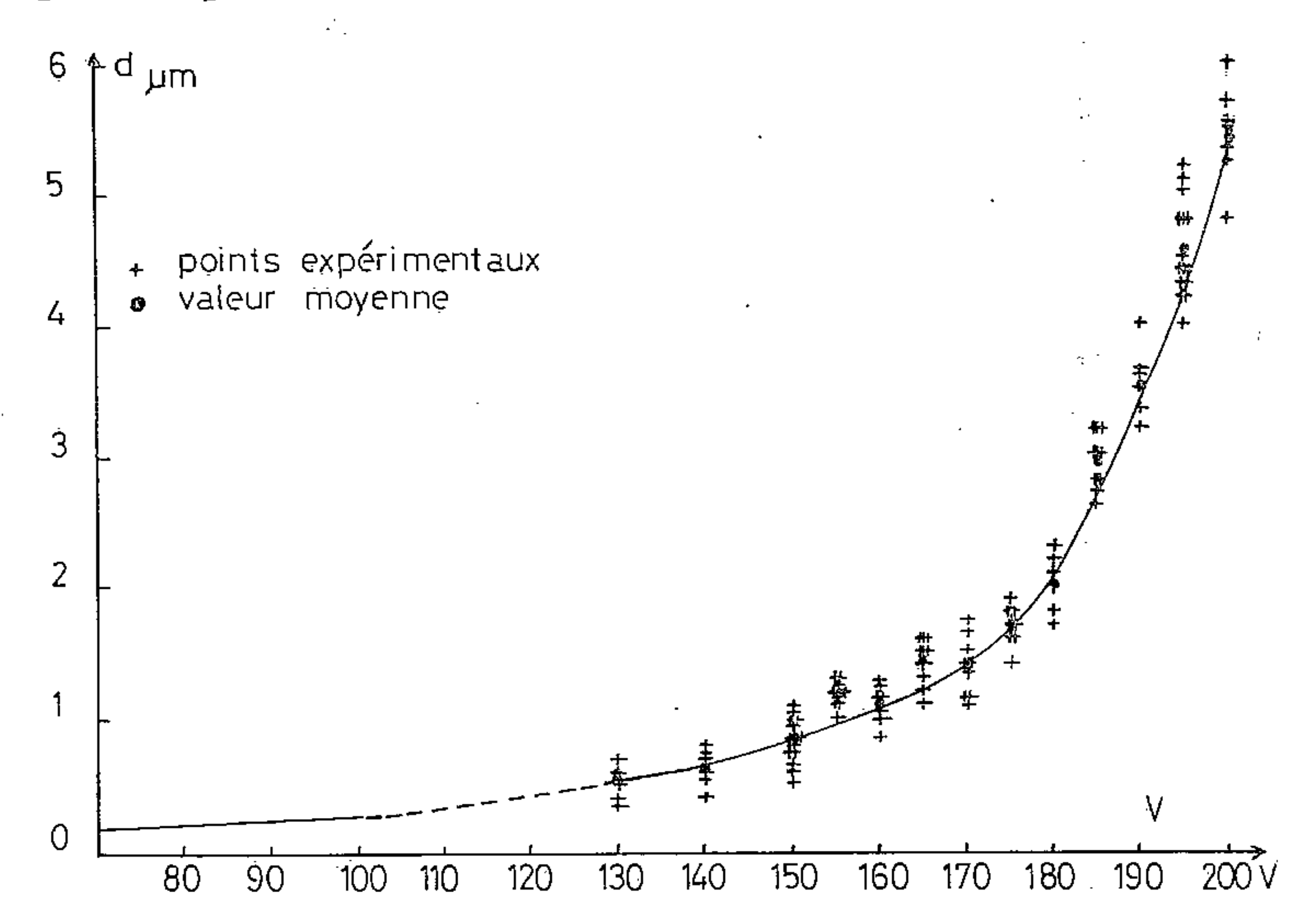


Fig. 1. — Épaisseur d de la couche d'oxyde en fonction de la tension d'anodisation V.

d'anodisation et que seule cette phase subsiste à partir de 180 V. Les échantillons (titane nuance T 40 « Ugine ») sont polis mécaniquement et anodisés durant 10 mn à l'aide d'un dispositif de type potentiostatique [2]; l'électrolyte utilisé est l'acide sulfurique 1 N. En augmentant la tension aux bornes de la cellule, il apparaît à la surface de l'échantillon à partir d'une centaine de volts des étincelles fugitives qui deviennent plus intenses vers 105-110 V. L'utilisation des procédés de mesure d'épaisseur des couches par enrobage de résine et coupe transversale de l'ensemble s'est avérée inadéquate à cause de la faible résistance mécanique de la couche d'oxyde de titane; par ailleurs, les procédés optiques

classiques ne peuvent être utilisés, car ces couches sont opaques. Aussi, avons nous déterminé l'épaisseur des couches au moyen d'un appareil dont le principe repose sur la profondeur de pénétration des courants de Foucault dans le métal sous-jacent. Malgré une certaine dispersion des résultats expérimentaux, nous observons que ceux-ci constituent un ensemble parfaitement cohérent (*fig.* 1). Nous constatons qu'au-delà de 130 V, l'épaisseur

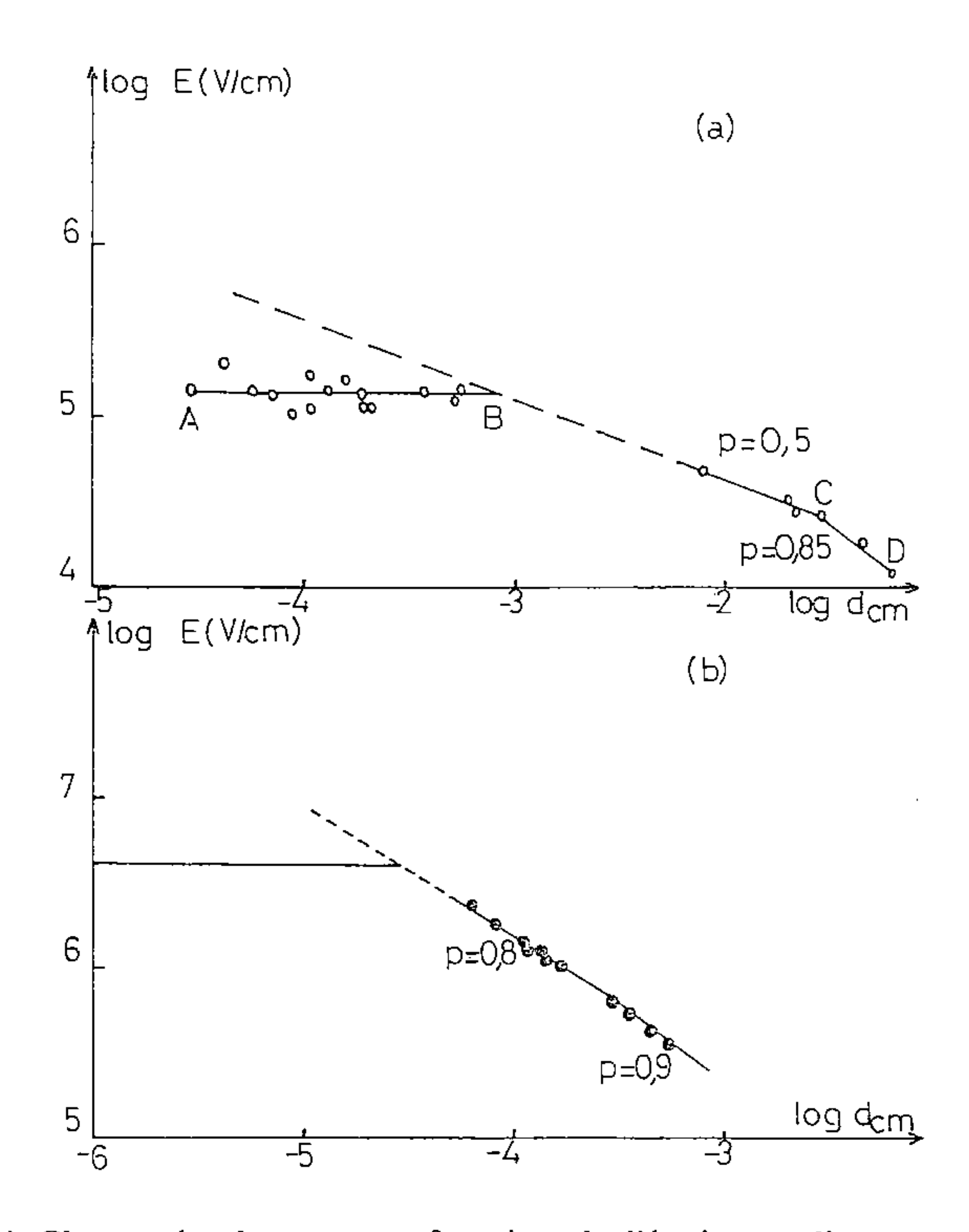


Fig. 2. — (*a*) Champ de claquage en fonction de l'épaisseur d'un verre Ge-Si-As-Te. (*b*) Champ d'anodisation de l'oxyde anodique de titane en fonction de l'épaisseur.

augmente très rapidement avec la tension appliquée, traduisant un mécanisme de croissance très différent de celui observé au-dessous de 100 V. Entre 0 et 100 V, le champ d'anodisation est constant (*fig.* 2 *b*) et égal à

(2) $$\frac{1}{\alpha}=4.10^6 \text{ V/cm}.$$

Nos mesures effectuées à partir de 130 V indiquent que le champ électrique d'anodisation E décroît rapidement lorsque l'épaisseur d augmente selon la loi (*fig.* 2 *b* et 3) :

(3) $$E=\frac{V}{d}=bd^{-p}; \qquad b=\text{Cte}.$$

La figure 3 fait apparaître deux domaines de tension, 130-180 V et 180-200 V, dans lesquels p prend respectivement des valeurs de 0,8 et 0,9. Nous avons pu décoller les couches d'oxyde formées à des tensions supérieures à 140 V en utilisant une solution d'acide fluorhydrique très diluée (1 % en volume). Les mesures de masse effectuées sur ces couches confirment les résultats indiqués ci-dessus.

Il existe essentiellement deux théories conduisant à une loi du type $E \propto d^{-p}$ pour le claquage des couches minces de diélectrique :

— la théorie par avalanche mettant en jeu l'injection d'électrons à la cathode par effet tunnel et les interactions électrons-phonons qui, par ionisation et effet d'avalanche, provoquent des densités de courant très importantes. Les calculs conduisent à une valeur de p de 0,5 [3].

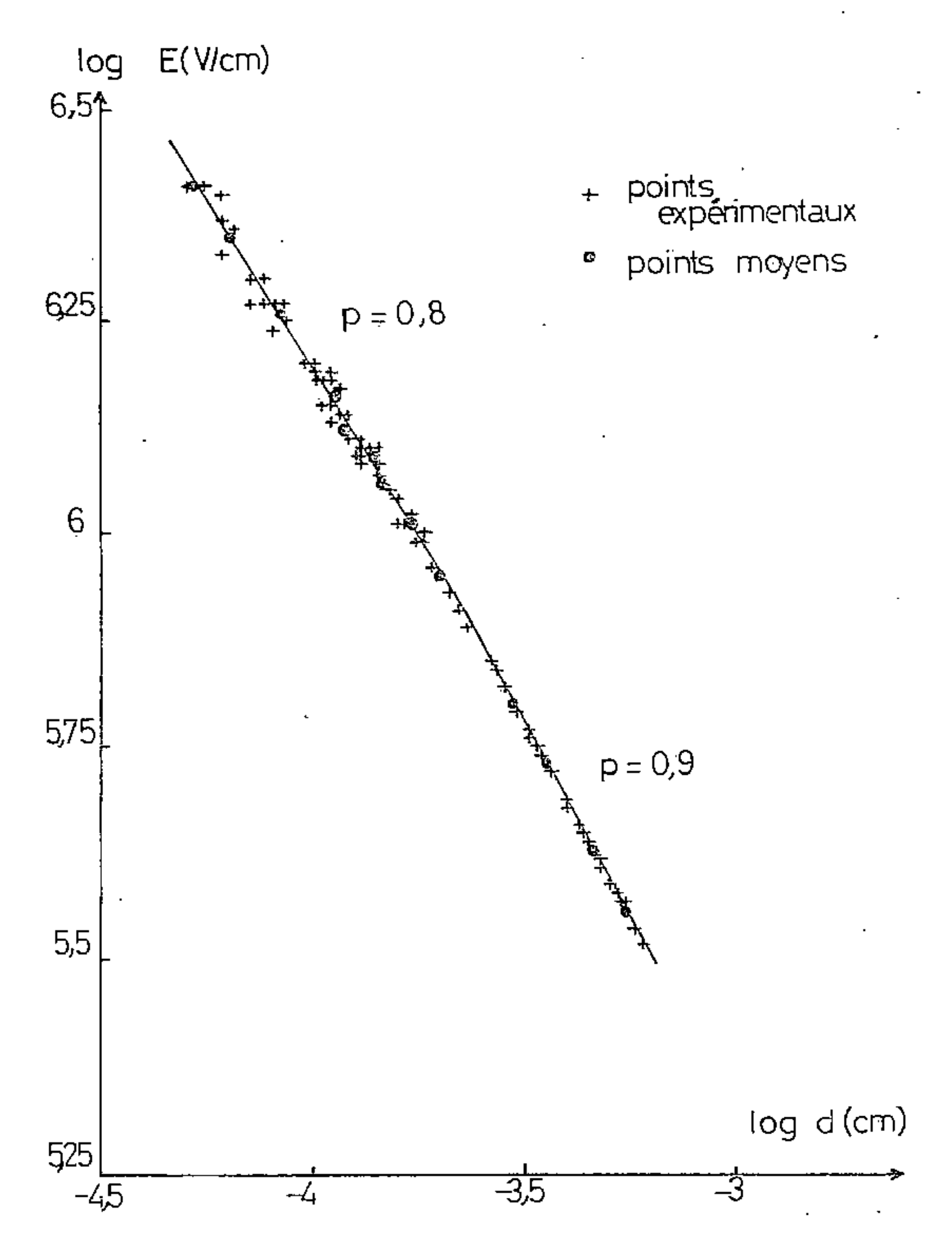


Fig. 3. — Champ d'anodisation de l'oxyde anodique de titane en fonction de l'épaisseur.

Pendant l'anodisation, il se dégage une quantité importante d'oxygène; il est admis que ce dégagement gazeux est dû au passage par effet tunnel des électrons des états de surface dans la bande de conduction de l'oxyde [4]. A. K. Vijh indique que les étincelles seraient caractéristiques d'un phénomène d'avalanche électronique [5];

— la théorie thermique invoquant l'apparition d'une perturbation thermique au sein de l'oxyde conduisant à la formation de filaments chauds qui provoquent le claquage de la couche diélectrique. L'origine de ce phénomène est que la chaleur dégagée par effet Joule ne peut être dissipée aisément aux électrodes par suite de la faible conduction thermique du diélectrique. Les calculs théoriques conduisent à une valeur de p de 0,5 lorsque la distribution de température est uniforme au sein du film et de 1 lorsque la distribution n'est pas uniforme ([6], [7]). La figure 2 *a* montre les résultats obtenus par Kolomiets [7] sur le claquage d'un verre Ge-Si-As-Te. Dans la région AB le champ de claquage est indépendant de l'épaisseur d, puis varie dans la région BC en $d^{-1/2}$ et tend vers une variation en d^{-1} (région CD) lorsque l'épaisseur augmente. Kolomiets pense que le claquage du diélectrique est d'origine thermique dans la région BCD. Nos résultats (*fig.* 2 *b* et 3) montrent une très grande similitude; le coefficient p prenant des valeurs de 0,8 et 0,9. Les échauffements

locaux intenses expliqueraient la transformation anatase-rutile qui, selon la méthode de synthèse, la nature de l'atmosphère, ou la présence d'ions étrangers s'effectue avec une cinétique appréciable de 700 à 1 200°C ([8], [9]).

A. Politi ne pense pas que le phénomène d'étincelles et l'échauffement local du film qui lui est associé soit responsable de la transformation anatase-rutile, mais il invoque plutôt l'influence du champ électrique [10]. Cet auteur indique que le phénomène d'étincelles, si l'on fait varier la nature ou le pH de l'électrolyte, n'entraîne pas nécessairement cette transformation cristallographique. Toutefois, elle est toujours précédée de l'apparition d'étincelles. A notre avis, le phénomène de claquage n'entraîne pas nécessairement, en effet, la transformation anatase-rutile; par exemple, en milieu sulfurique 1 N, il n'y a pas à 120 V de rutile. Mais le phénomène d'étincelles précède et provoque l'échauffement thermique intense qui se produit, lorsque la couche est suffisamment épaisse, et qui est lui, responsable de la transformation anatase-rutile.

En tout état de cause, nous pensons que les deux phénomènes (avalanche et effet thermique) sont couplés; il est probable que l'effet d'avalanche électronique induit un échauffement local au sein de la couche d'oxyde et provoque la formation de filaments chauds conduisant finalement à un claquage thermique. L'élévation de température augmente la mobilité des ions Ti^{4+} permettant ainsi une croissance importante de la couche d'oxyde.

(*) Remise le 9 juillet 1979; acceptée le 17 septembre 1979.

[1] L. Arsov, M. Froelicher, M. Froment et A. Hugot Le Goff, *J. Chim. Phys.*, n° 3, 1975, p. 275.
[2] J. C. Marchenoir, J. Gautron et J. P. Loup, *Métaux, Corrosion, Ind.*, LII, 1977, p. 83.
[3] F. Forlani et N. Minnaja, *Phys. Stat. Sol.*, 4, 1964, p. 311.
[4] P. J. Boddy, D. Kahng et Y. S. Chen, *Electrochim. Acta*, 13, 1968, p. 1311.
[5] A. K. Vijh, *Corrosion Sc.*, 11, 1971, p. 411.
[6] N. F. Mott, *Phil. Mag.*, 24, 1971 *b*, p. 911.
[7] B. T. Kolomiets, E. A. Lebedev et A. Taksami, *Soviet Phys. Semiconductors*, 3, (2), 1969, p. 267.
[8] A. W. Czanderna, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1957, p. 1069.
[9] R. D. Shannon, *J. Amer. Ceramic. Soc.*, 48, 1965, p. 391.
[10] A. Politi, *Thèse*, Fac. Sc. Paris, 1978.

Laboratoire de Physique des Matériaux solides,
Faculté des Sciences, parc de Grandmont, 37200 Tours.

CATALYSE. — *Modes d'adsorption du monoxyde de carbone sur un catalyseur Fe/Al_2O_3.* Note (*) de **Vincent Perrichon, Michel Primet, Nicole Nahon** et **Pierre Turlier**, présentée par Paul Laffitte.

L'adsorption à 21°C du monoxyde de carbone sur un catalyseur Fe/Al_2O_3 a été suivie par spectrométrie infrarouge et par thermodésorption couplée à la spectrométrie de masse. CO s'adsorbe sur le métal sous deux formes : l'une, éliminée par traitement sous vide vers 100°C correspond à une adsorption moléculaire de CO du type Fe=C=O, alors que l'autre, désorbant entre 300 et 500°C, a été attribuée à une adsorption dissociante de CO.

Adsorption of carbon monoxide on alumina supported iron has been studied by infrared spectroscopy and thermodesorption measurements associated with mass spectrometry. Two types of adsorbed species have been evidenced. The first one is weakly held since this form disappears by desorption at around 100°C. *This form is associated with carbon monoxide molecularly adsorbed on Fe with formation of a linear carbonyl complex. The second one is firmly held and begins to be desorbed at* 300°C. *It is suggested that this form corresponds to a dissociated CO molecule on the metal.*

La connaissance du mode d'adsorption du monoxyde de carbone sur un catalyseur présente un grand intérêt dans les synthèses faisant intervenir CO. De nombreux travaux, utilisant des techniques physiques d'étude des catalyseurs, ont permis de préciser le mécanisme de la réaction de méthanation du monoxyde de carbone sur des masses de contact à base de nickel ([1], [2]). Les catalyseurs utilisés dans les synthèses du type Fischer-Tropsch sont à base de fer, de cobalt ou de ruthénium [3]. Les mécanismes de ces réactions sont encore très controversés, sans doute parce que les études physicochimiques de l'interaction de CO avec ces solides ont été moins développées que dans le cas du nickel. Parmi les mécanismes susceptibles d'être retenus, on peut envisager ceux faisant intervenir soit une espèce hydroxycarbène ([4], [5]), soit une réaction d'insertion de CO [6], soit un carbure de surface ([7], [8]).

La présente Note décrit les résultats obtenus au cours de l'adsorption de CO sur un système fer-alumine à l'aide de deux techniques d'étude des surfaces catalytiques : la spectrométrie infrarouge des phases adsorbées et la désorption thermique couplée à la spectrométrie de masse. Les spectres infrarouges sont enregistrés à température ambiante sur un spectromètre à transformée de Fourier (Digilab FTS 14), le protocole de préparation des échantillons a été décrit par ailleurs [9]. Les mesures de thermodésorption sont réalisées dans une microbalance de Faraday précédemment décrite et permettant d'obtenir des pressions limites de 10^{-8} Torr [10].

Le catalyseur est constitué par du fer déposé sur alumine (10 % en poids). Il est obtenu en précipitant par le carbonate de sodium les ions métalliques d'une solution de chlorures ferreux et ferrique contenant de l'alumine « Degussa Oxyd C » en suspension [11]. Dans les deux techniques utilisées, le solide est réduit sous un courant d'hydrogène pendant 18 h à 600°C, puis refroidi sous la même atmosphère jusqu'à 21°C. A cette température, il est mis en contact avec le monoxyde de carbone (pression : 30 à 50 Torr).

A la suite du traitement réducteur, le spectre infrarouge présente uniquement les bandes ν OH des groupes hydroxyle de l'alumine. En particulier, on n'observe pas de bandes susceptibles d'être attribuées à des complexes carbonates ou carboxylates. Des mesures magnétiques ont permis de montrer que le taux de réduction du fer était voisin de 77 % [11]. Le diamètre moyen des particules métalliques est de l'ordre de 250 Å.

L'adsorption de CO à température ambiante sur le solide Fe/Al_2O_3 réduit fournit les spectres infrarouges représentés sur la figure 1. Les seules bandes observées se situent dans le domaine des vibrations ν C-O entre 2 300 et 1 800 cm^{-1}. Les bandes situées entre 2 180

et 2 160 cm^{-1} disparaissent lorsque le solide est traité sous vide à température ambiante. Leur intensité est beaucoup plus importante (pour une pression de CO constante) si à la suite de la réduction sous H_2 à 600°C, le solide Fe/Al_2O_3 est désorbé à 400°C. Cette constatation nous conduit à repousser l'attribution selon laquelle ces bandes seraient dues à une physisorption du monoxyde de carbone [12]. En effet une adsorption physique ne devrait pas dépendre du prétraitement du catalyseur. Nous préférons attribuer ces bandes à du monoxyde de carbone adsorbé sur une forme oxydée du fer. Cette attribution est en relati-

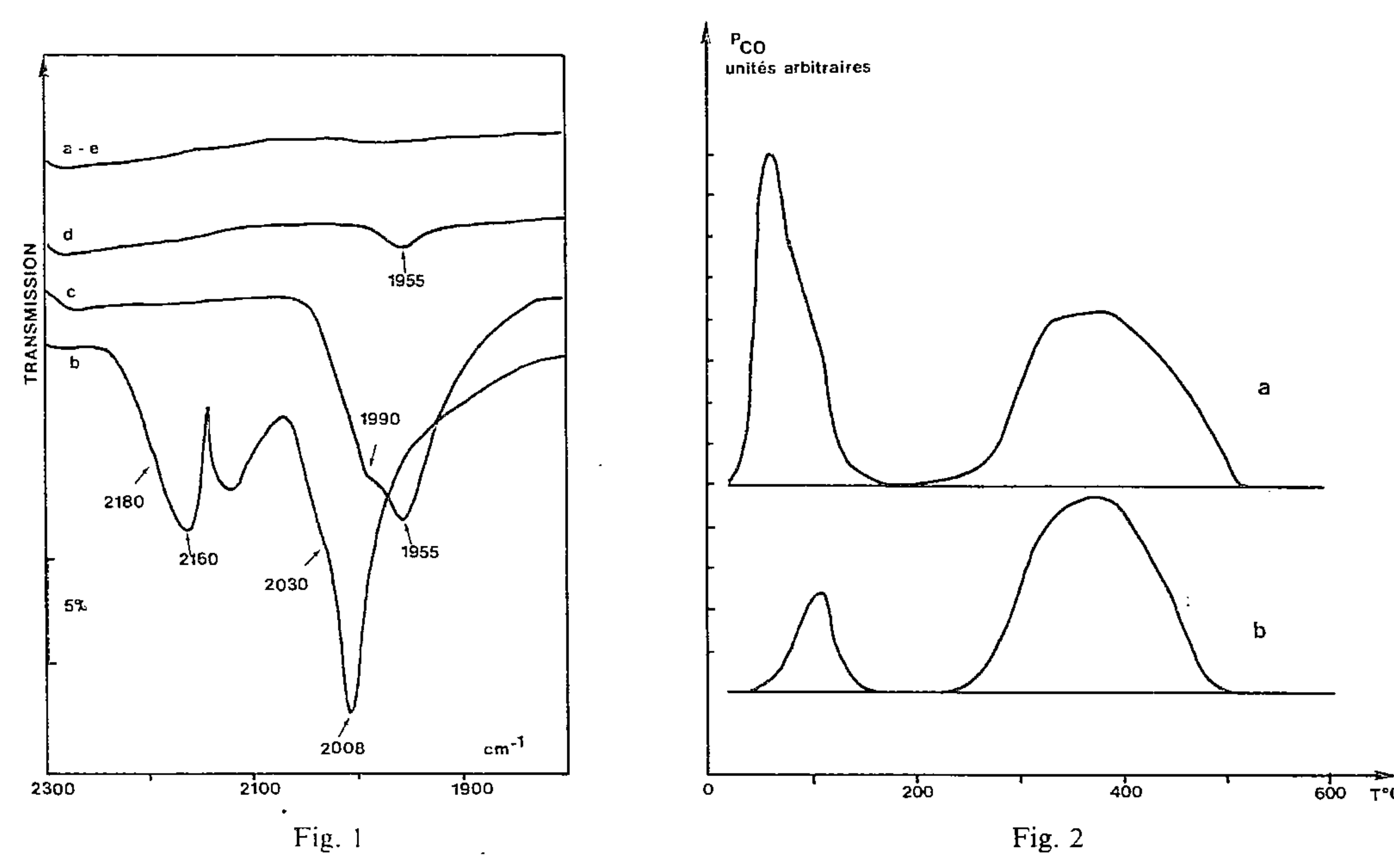


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Spectres infrarouges de CO adsorbé sur Fe/Al_2O_3. (*a*) solide réduit à 600°C sous H_2 en dynamique et mise sous vide à 21°C; (*b*) adsorption de CO à 21°C sous une pression de 30 Torr; (*c*) solide (*b*) traité sous vide à 21°C; (*d*) solide (*b*) traité sous vide à 100°C; (*e*) solide (*b*) traité sous vide à 110°C.

Fig. 2. — Spectres de désorption thermique de CO (masse 28).
(*a*) solide Fe/Al_2O_3 après adsorption de CO à 21°C; (*b*) idem, puis traitement sous vide à 100°C.

vement bon accord avec les fréquences observées dans le cas de CO adsorbé sur des ions Fe^{2+} dans les zéolithes ([13], [14]). Les bandes à 2 030 et 2 008 cm^{-1} observées sous 30 Torr de CO se déplacent à 1 990 et 1 955 cm^{-1} lorsque la phase gazeuse est évacuée à température ambiante. Ces deux bandes, dont la position dépend du taux de recouvrement en CO, ont déjà été observées dans le cas d'une interaction du monoxyde de carbone avec des particules de fer, supporté [15] ou non [16]. Elles ont été attribuées à du monoxyde de carbone lié linéairement à un atome de fer. La présence de deux bandes pourrait rendre compte de la présence de deux types de sites métalliques dans des environnements différents.

Par désorption à températures croissantes, les bandes ν CO de CO lié au fer disparaissent progressivement du spectre infrarouge. Après un traitement sous vide à 100°C, il subsiste une faible bande à 1 955 cm^{-1} qui disparaît totalement par une désorption à 110°C. Après ce traitement, il n'apparaît aucune autre bande dans le domaine 4000-1 000 cm^{-1}, en particulier aucune espèce carbonate ou carboxylate n'a pu être détectée.

Des mesures gravimétriques réalisées dans les mêmes conditions indiquent qu'une partie importante de CO est fixée réversiblement à 21°C en présence de la phase gazeuse. Après

une mise sous vide de 2 h à 21°C sous 10^{-7} Torr, il reste environ 1,7 10^{20} molécules de CO par gramme de fer, ce qui permet de calculer une surface métallique de 22,7 m^2/g de fer, en supposant une stoechiométrie 1 CO/2 Fe [11]. L'échantillon ayant ainsi irréversiblement fixé CO à température ambiante est ensuite soumis à un chauffage programmé (8°C/mn) sous vide; le spectre de désorption de CO, représenté sur la figure 2 (courbe *a*), contient deux pics. Un premier maximum, situé entre 60 et 80°C, a déjà été observé dans le cas de films de fer polycristallin [17]. Il correspond à une espèce présentant une faible énergie de liaison avec la surface. L'aire de ce pic diminue sensiblement si on prolonge la durée de mise sous vide à 21°C avant la désorption programmée. Le deuxième maximum du spectre de thermodésorption est vraisemblablement dû à la superposition de deux pics; il se situe entre 300 et 500°C et correspond à des espèces fortement liées au métal. A la fin du traitement thermique, la quantité désorbée de CO est égale à celle initialement fixée sur le solide. En outre, on ne détecte pratiquement pas de dioxyde de carbone.

La comparaison des résultats fournis par les deux techniques montre que le pic situé entre 60 et 80°C correspond au monoxyde de carbone adsorbé linéairement sur les atomes de fer (bandes à 1 990 et 1 955 cm^{-1}). Le pic haute température n'a pas son équivalent dans le spectre infrarouge. Il ne peut provenir d'une modification de la surface par désorption de CO au voisinage de 100°C pour les raisons suivantes :

(*a*) on n'observe pas de bandes carbonates ou carboxylates au cours de l'élimination sous vide de CO adsorbé;

(*b*) si la thermodésorption de CO est réalisée sur un solide Fe/Al_2O_3 ayant adsorbé CO à 21°C, puis traité sous vide à 100°C, on constate que le pic 60-80°C est presque totalement éliminé alors que le pic 300-500°C n'est pas modifié (*fig.* 2 *b*).

Le pic haute température doit donc être interprété comme provenant d'une adsorption dissociante du monoxyde de carbone sur le fer avec formation de complexes superficiels du type Fe-C et Fe-O. Aucune vibration ν CO ne peut donc être détectée. Les vibrations ν Fe-C et ν Fe-O se situent dans le domaine d'absorption totale du support Al_2O_3 et ne peuvent donc être mises en évidence. Néanmoins, il est nécessaire d'admettre que les atomes de carbone et d'oxygène restent à proximité les uns des autres pour expliquer que ces espèces puissent se recombiner vers 400°C avec formation de CO et en restaurant la surface de la phase métallique.

L'existence de complexes superficiels de type Fe-C et Fe-O aux températures habituellement utilisées en synthèse Fischer-Tropsch laisse supposer qu'ils jouent un rôle important dans le mécanisme des réactions d'hydrocondensation de CO. Des résultats complémentaires doivent le préciser.

(*) Remis le 25 juin 1979; accepté le 17 septembre 1979.

[1] V. PONEC, *Catalysis Reviews, Sc. Eng.*, 18, 1978, p. 151 et références citées.

[2] G. A. MARTIN, M. PRIMET et J. A. DALMON, *J.Catalysis*, 53, 1978, p. 321.

[3] M. A. VANNICE, *Catalysis Reviews, Sc. Eng.*, 14, 1976, p. 153.

[4] R. B. ANDERSON, in *Catalysis*, P. H. EMMETT, éd., 1, 1956, p. 359, Reinhold, New York, 1956.

[5] H. H. STORCH, N. GOLUMBIC et R. B. ANDERSON, *The Fischer-Tropsch and Related Synthesis*, 1951, p. 581, Wiley, New York.

[6] H. PICHLER et H. SCHULZ, *Chem. Ing. Techn.*, 42, 1970, p. 1162.

[7] S. R. CRAXFORD et E. K. RIDEAL, *Trans. Faraday Soc.*, 42, 1946, p. 576.

[8] J. A. RABO, A. P. RISCH et M. L. POUTSMA, *J. Catalysis*, 53, 1978, p. 295.

[9] M. PRIMET, J. C. VEDRINE et C. NACCACHE, *J. Mol. Catalysis*, 4, 1978, p. 411.

[10] V. PERRICHON, J. P. CANDY et P. FOUILLOUX, *Progress in Vacuum Microbalance Techniques*, 3, 1975, p. 18, C. EYRAUD et M. ESCOUBES, éd., Heyden, London.

[11] N. NAHON, V. PERRICHON, P. TURLIER et P. BUSSIERE, *Reaction Kin. Catal. Lett.*, 11, 1979, p. 281.
[12] G. BLYHOLDER et L. D. NEFF, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 3503.
[13] C. L. ANGELL et P. C. SCHAFFER, *J. Phys.Chem.*, 70, 1966, p. 1413.
[14] D. BALLIVET-TKATCHENKO et G. COUDURIER, *Inorg. Chem.*, 18, 1979, p. 558.
[15] R. P. EISCHENS et W. A. PLISKIN, *Advan. Catalysis*, 10, 1958, p. 1. G. BLYHOLDER et L. D. NEFF, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 1664.
[16] G. BLYHOLDER, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 2036; G. BLYHOLDER et M. TANAKA, *J. Phys. Chem.*, 76, 1972, p. 3180.
[17] G. WEDLER, K. G. COLB, G. MCELHINEY et W. HEINRICH, *Appl. Surf. Sc.*, 2, 1978, p. 30.

Institut de Recherches sur la Catalyse, C.N.R.S.,
2, *avenue Einstein*, 69626 *Villeurbanne Cedex.*

THERMOCHIMIE. — *Étude thermodynamique de la molécule de biphényle.* Note (*) de **Raphaël Sabbah,** présentée par Paul Laffitte.

L'enthalpie de sublimation de la molécule de biphényle a été déterminée par calorimétrie à 298,15 K, ΔH^{0}_{sub} (298,15 K) = (77,92 ± 0,28) kJ.mol⁻¹. En utilisant la valeur de l'enthalpie de formation à l'état condensé [ΔH^{0}_{f} (*c*, 298,15 K] de la littérature [1], nous avons pu déterminer l'enthalpie de formation de cette molécule à l'état gazeux [ΔH^{0}_{f} (*g*, 298,15 K) = (178,46 ± 0,81) kJ.mol⁻¹], l'enthalpie de la liaison unissant les deux noyaux aromatiques E (C_b-C_b) = 383,11 kJ.mol⁻¹ et l'enthalpie de la réaction d'hydrodésulfuration de la molécule de dibenzothiophène dont le biphényle est un des produits.

The enthalpy of sublimation of biphenyl has been determined by calorimetry at 298.15 K,

$$\Delta H^{0}_{sub}\ (298.15\ K) = (77.92 \pm 0.28)\ kJ.mol^{-1}.$$

Using the value of the condensed state enthalpy of formation [ΔH^{0}_{f} (*c*, 298.15 K)] *found in literature* [1], *we determined the enthalpy of formation of this molecule in the gaseous state*

$$\Delta H^{0}_{f}\ (g,\ 298.15\ K) = (178.46 \pm 0.81)\ kJ.mol^{-1},$$

the enthalpy of the bond linking the two aromatic cycles E (C_b-C_b) = 383.11 *kJ.mol⁻¹ and the enthalpy of the hydrodesulfurization reaction of dibenzothiophene, which produces biphenyl.*

Dans la réaction d'hydrodésulfuration du dibenzothiophène (DBT), substance qui se trouve dans les coupes lourdes du pétrole, le produit final de la réaction est le biphényle (BP). Cet hydrocarbure, contrairement au DBT, n'est pas polluant et contribue à augmenter le pouvoir calorifique de l'essence.

La connaissance précise de l'enthalpie de formation à l'état gazeux [ΔH^{0}_{f} (g, 298,15 K)] du biphényle est indispensable si l'on veut déterminer, par voie indirecte, l'enthalpie de la réaction d'hydrodésulfuration. Comme on le sait, le calcul de ΔH^{0}_{f} (*g*, 298,15 K) fait intervenir, d'une part, l'enthalpie de formation à l'état condensé [ΔH^{0}_{f} (*c*, 298,15 K)], elle-même fonction de l'enthalpie de combustion [ΔH^{0}_{c} (*c*, 298,15 K)] et, d'autre part, l'enthalpie de sublimation [ΔH^{0}_{sub} (298,15 K)].

Si les valeurs de l'enthalpie de combustion ΔH^{0}_{c} (*c*, 298,15 K) de la molécule de biphényle ne présentent pas une grande dispersion [1], il n'en est pas de même pour les valeurs de l'enthalpie de sublimation ΔH^{0}_{sub} (298,15 K) qui s'étendent de 72,80 à 83,60 kJ.mol⁻¹ ([2]-[7]). Parmi celles-ci, seule la valeur de Morawetz [4] a été obtenue par calorimétrie.

Possédant au laboratoire un appareillage permettant la mesure directe de l'enthalpie de sublimation de substances [8], nous l'avons utilisé dans le cas du biphényle.

En associant la valeur trouvée pour ΔH^{0}_{sub} (298,15 K) à une valeur moyenne de ΔH^{0}_{c} (*c*, 298,15 K) empruntée à la littérature [1], nous avons ainsi pu déterminer, tout d'abord, l'enthalpie de formation de la molécule de biphényle à l'état gazeux, puis celle d'atomisation et, enfin, son énergie de conjugaison d'après un procédé de calcul décrit précédemment ([9], [10]). Par ailleurs, nous indiquons pour la réaction d'hydrodésulfuration du DBT la valeur de son enthalpie à l'état gazeux et à 298,15 K [ΔH^{0}_{r}, (*g*, 298,15 K)].

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Produit.* — Le BP utilisé est un produit « Koch-Light puriss » dont le degré de pureté est supérieur ou égal à 99 %. Nous l'avons utilisé sans purification ultérieure.

Technique et résultats expérimentaux. — L'enthalpie de sublimation du biphényle a été obtenue par calorimétrie en utilisant l'appareillage et le mode opératoire indiqués dans [8]. Afin de ne pas perturber les thermogrammes, l'étalonnage électrique a été réalisé avant ou

après chaque essai et non plus en cours d'expérience. La sensibilité du système détecteur a été de $1,2\,\mu V.mm^{-1}$. A titre indicatif, nous avons utilisé des piles Calvet en chromel-alumel dont la sensibilité est de $22,7\,\mu V.mW^{-1}$.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau. L'incertitude qui accompagne ΔH^0_{sub} (298,15 K) représente σ_m ; elle tient compte de l'erreur sur le coefficient d'étalonnage électrique du calorimètre.

Enfin, signalons que pour calculer ΔH_{sub} (298,15 K) nous avons utilisé les masses atomiques de 1975 [11] et que nous avons admis l'identité

$$\Delta H_{sub}\,(298,15\ K) \equiv \Delta H^0_{sub}\,(298,15\ K)$$

à cause de la très faible valeur de la pression de vapeur saturante de la molécule étudiée. Comme nous l'avons indiqué dans [8], il nous est possible, à partir de nos essais, d'évaluer la pression de vapeur saturante des substances étudiées en utilisant la relation :

$$P\,(T) = \frac{dm}{a\,dt}\left(\frac{2\pi RT}{M}\right)^{1/2}\frac{1}{F}$$

dans laquelle P (T) est la pression mesurée par effusion à la température T (ici 298,15 K), dm/dt la masse de substance effusée par unité de temps (dans le cas du BP, celle-ci est égale à $2,30.10^{-6}$ g.s^{-1}), R la constante des gaz parfaits, M la masse moléculaire de la substance, F le facteur de Clausing et a l'aire de l'orifice d'effusion.

Nous avons trouvé $P = 8.10^{-3}$ Torr. Cette valeur est compatible avec toutes celles que l'on trouve dans la littérature : 10,75 mmHg (1 mmHg # 1 Torr = 133,322 Pa) à 298,05 K [3], $9,2.10^{-3}$ mmHg à 297,85 K [6], $7,78.10^{-3}$ mmHg à 298,75 K [5] et $5,63.10^{-3}$ Torr à 293,18 K [2].

DISCUSSION. — En associant la valeur que nous trouvons pour ΔH^0_{sub} (298,15 K), à celle de ΔH^0_f (c, 298,15 K) = (100,54 ± 0,76) kJ.mol^{-1}, empruntée à la littérature [1], nous trouvons ΔH^0_f (g, 298,15 K) = (178,46 ± 0,81) kJ.mol^{-1}.

Pour calculer ΔH^0_a (exp) à partir de ΔH^0_f (g, 298,15 K), nous avons utilisé la relation suivante :

$$\Delta H^0_a\,(\text{exp}) = a\,[\Delta H^0_f\,C\,(g)] + b\,[\Delta H^0_f\,H\,(g)] - [\Delta H^0_f\,C_aH_b\,(g)]$$

à 298,15 K.

Les valeurs des enthalpies de formation à l'état gazeux et à 298,15 K de C et H sont celles des tables [12]. Nous trouvons ΔH^0_a (exp) = (10 601,55 ± 2,76) kJ.mol^{-1}.

Avec la molécule de BP, nous avions un exemple intéressant pour calculer l'énergie de la liaison $C_b - C_b$ entre les deux noyaux aromatiques, à partir de ΔH^0_a (exp) du BP et des valeurs énergétiques E ($C_b - C_b$) = 504,97 kJ.mol^{-1} et E (C_b – H) = 415,88 kJ.mol^{-1} consignées dans [13]. Nous trouvons pour cette liaison la valeur 383,11 kJ.mol^{-1}. Comme dans le cristal de biphényle [14] la longueur de cette liaison est de 1,493 Å, cette valeur énergétique est tout à fait compatible avec celle d'une liaison $C_b - C_b$ du cycle aromatique dont la distance est comprise entre 1,387 et 1,399 Å.

On sait, depuis très longtemps, que la molécule de BP, qui est plane à l'état condensé, ne l'est plus à l'état gazeux [15]. Nous retrouvons et confirmons ce résultat en comparant la valeur expérimentale et théorique de l'énergie de conjugaison de la molécule de BP.

L'énergie de conjugaison expérimentale est la différence entre l'énergie réelle de la molécule et l'énergie qu'elle aurait si les divers systèmes insaturés qu'elle comporte étaient indépen-

TABLEAU

Sublimation du biphényle à 298,15 K.

m (mg)	ΔH_{sub} (298,15 K) (kJ.mol^{-1})	m (mg)	ΔH_{sub} (298,15 K) (kJ.mol^{-1})
40,82	78,90	39,53	76,96
48,65	78,39	42,43	76,58
41,78	76,99	41,42	78,49
41,29	78,16	41,83	77,34
44,41	78,84	43,34	78,53

ΔH^0_{sub} (298,15 K) = (77,92 ± 0,28) kJ.mol^{-1}.

dants. Sur le plan pratique, pour la déterminer, nous utilisons les enthalpies de combustion à l'état gazeux de la molécule réelle et de la molécule fictive non conjuguée. La première de ces grandeurs s'obtient expérimentalement. Quant à la seconde, elle nécessite le recours aux systématiques. Pour notre part, nous avons utilisé celle de Klages consignée par Wheland dans [16]. Dans l'une de nos précédentes publications [9], nous avions indiqué le procédé utilisé pour déterminer cette énergie de conjugaison expérimentale. A 298,15 K, nous trouvons [E_{conj} (exp) = 300,7 kJ.mol^{-1}]. Celle-ci est inférieure de 15,1 kJ.mol^{-1} à la valeur théorique [E_{conj} (th) = 315,8 kJ.mol^{-1}] obtenue en utilisant le procédé de calcul indiqué dans [9]. Les paramètres α et β sont les mêmes pour les différents atomes de carbone : $\alpha_c = \alpha$, $\beta_{c-c} = \beta_0$. De plus, le β_0 utilisé est celui du benzène et vaut, par conséquent, 131,7 kJ.mol^{-1}.

Enfin, la réaction d'hydrodésulfuration du DBT s'écrit :

S $+ 2 H_2 \rightarrow$ $+ H_2S$,

$$C_{12}H_8S\,(g) \quad + 2\,H_2\,(g) \quad \rightarrow \quad C_{12}H_{10}\,(g) \quad + H_2S\,(g).$$

Connaissant les enthalpies de formation du BP, du DBT [17] et du sulfure d'hydrogène [18], il est possible de déterminer celle de la réaction. Nous trouvons

$$\Delta H^0_r\,(g,\ 298,15\ K) = (-47,05 \pm 1,17)\ kJ.mol^{-1}.$$

Remarque. — Les incertitudes accompagnant les valeurs moyennes consignées dans ce mémoire représentent l'écart moyen σ_m.

(*) Remise le 18 juin 1979; acceptée le 17 septembre 1979.

[1] J. D. Cox et G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1970.
[2] J. Pribilova et J. Pouchly, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 39, 1974, p. 1118.
[3] L. G. Radchenko et A. I. Kitaigorodskii, *Zh. Fiz. Khim.*, 48, 1974, p. 2702.
[4] E. Morawetz, *J. Chem. Thermodynam.*, 4, 1972, p. 455.
[5] S. Seki et K. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 26, 1953, p. 209.
[6] R. S. Bradley et T. G. Cleasby, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 1690.
[7] N. F. H. Bright, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 624.
[8] R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 5, 1972, p. 117.
[9] R. Sabbah, M. Gilbert et A. Julg, *Thermochim. Acta*, 10, 1974, p. 345.
[10] M. Nabavian, R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *J. Chim. Phys.*, 74, 1977, p. 115.
[11] Atomic Weights of the Elements, 1975, *Pure and Applied Chem.*, 47, 1976, p. 75.

[12] Report of the CODATA Task Group on Key Values for Thermodynamics, *J. Chem. Thermodynam.*, 10, 1978, p. 903.

[13] R. SABBAH et M. LAFFITTE, *Thermochim. Acta*, 25, 1978, p. 376.

[14] G. P. CHARBONNEAU et Y. DELUGEARD, *Acta Cryst.*, B 33, 1977, p. 1586.

[15] P. S. FRIEDMAN, R. KOPELMAN et P. N. PRASAD, *Chem. Phys. Lett.*, 24, 1974, p. 15.

[16] G. W. WHELAND, *Resonance in Organic Chemistry*, J. Wiley, New York, 1955.

[17] R. SABBAH, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

[18] *Janaf Thermochemical Tables*, 1st add., PB 168 370-1, D. R. STULL, Éd., N.B.S. Washington, D.C., 1966.

Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du C.N.R.S.,
26, rue du 141e *R.I.A.,* 13003 *Marseille.*

CHIMIE DU SOLIDE. — *Un nouveau luminophore bleu à faible extinction thermique : l'halogénosilicate* $Ba_5SiO_4Cl_6$ *: Eu.* Note (*) de **Alain Garcia, Claude Fouassier, Bertrand Latourrette** et **Paul Hagenmuller,** Correspondant de l'Académie.

L'étude du système $BaO\text{-}SiO_2\text{-}BaCl_2$ a permis d'isoler trois phases ternaires de compositions $Ba_5SiO_4Cl_6$, $Ba_5Si_2O_6Cl_6$ et $Ba_7Si_2O_7Cl_8$. Dopé à l'europium divalent, l'halogénosilicate $Ba_5SiO_4Cl_6$ présente sous excitation ultraviolette une intense fluorescence bleue. En raison d'un très faible décalage de Stokes, la bande d'émission est étroite (30 nm environ à mi-hauteur) et son intensité ne décroît que très lentement avec la température.

Investigation of the $BaO\text{-}SiO_2\text{-}BaCl_2$ *system allows us to isolate three ternary phases of compositions* $Ba_5SiO_4Cl_6$, $Ba_5Si_2O_6Cl_6$ *and* $Ba_7Si_2O_7Cl_8$. *Doped with europium (+II)* $Ba_5SiO_4Cl_6$ *shows under ultraviolet excitation a strong fluorescence in the blue. Because of a very weak Stokes shift the emission band is narrow (about 30 nm at half height) and its intensity decreases only very slowly with temperature.*

Les halogénures MCl_2 (M = Ca, Sr, Ba) dopés à l'europium divalent, présentent une forte fluorescence sous excitation ultraviolette ([1], [2], [3]). Leur caractère très hygroscopique limite cependant leur utilisation industrielle. Toutefois la présence d'anions oxygénés tétraédriques dans le réseau réduit nettement la sensibilité à l'humidité atmosphérique. Il en est ainsi pour les halogénosilicates $Ca_3SiO_4Cl_2$, [4] et $Sr_4Si_3O_8Cl_4$ [2] qui, dopés par Eu^{2+}, constituent des luminophores à rendement élevé, émettant dans le bleu-vert ([5], [6], [7]).

C'est lorsque l'europium remplace le baryum que l'émission présente le plus faible décalage de Stokes, autrement dit la plus faible différence d'énergie entre les maximums des bandes d'absorption et d'émission [8]. Outre une diminution des pertes dues à des processus non radiatifs, il en résulte deux caractéristiques importantes pour les applications : une faible largeur de la bande d'émission et une température d'extinction thermique élevée.

Aucun halogénosilicate de baryum n'avait cependant été isolé antérieurement. Une étude du système $BaO\text{-}SiO_2\text{-}BaCl_2$, effectuée à 800°C en tube scellé, nous a permis de mettre en évidence trois composés ternaires inédits de formules $Ba_5SiO_4Cl_6$, $Ba_5Si_2O_6Cl_6$ et $Ba_7Si_2O_7Cl_8$.

Dopée à l'europium divalent, la phase la plus riche en halogène, $Ba_5SiO_4Cl_6$, présente sous excitation ultraviolette une émission intense située dans le bleu ($\lambda_{max} = 440$ nm).

L'obtention de monocristaux par refroidissement lent ($t_F = 880°C$) a permis la détermination des paramètres de la maille élémentaire. $Ba_5SiO_4Cl_6$ cristallise dans le système monoclinique :

$$a = 9,45 \pm 0,05 \text{ Å},$$
$$b = 14,75 \pm 0,05 \text{ Å},$$
$$c = 11,69 \pm 0,05 \text{ Å},$$
$$\beta = 104,39 \pm 0,05°$$

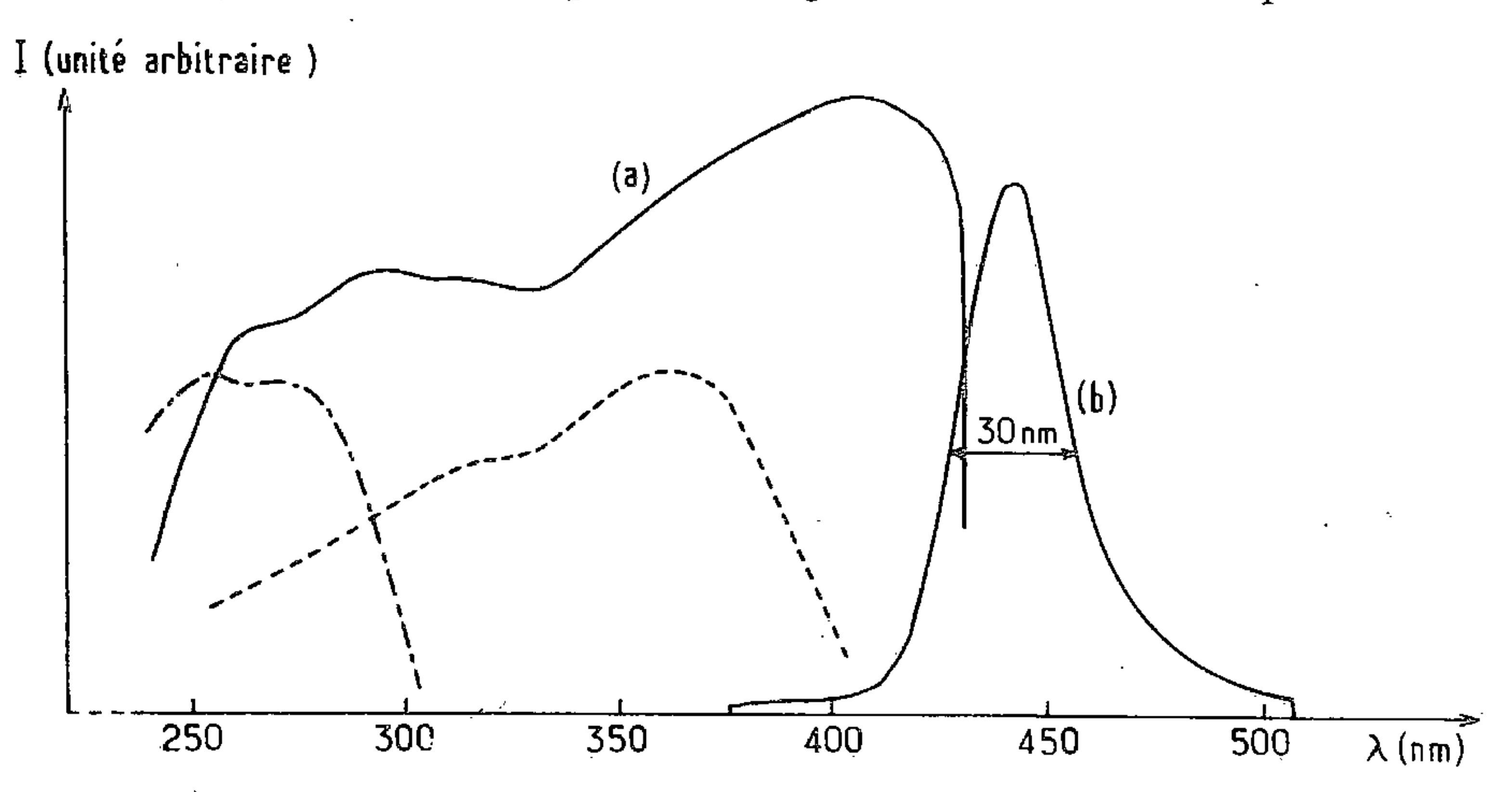
avec les extinctions caractéristiques des groupes d'espaces Cc ou $C2/c$.

Les solutions solides $Ba_{5(1-x)}Eu_{5x}SiO_4Cl_6$ peuvent très aisément être obtenues vers 800°C :

$$(2-5x)\,BaCO_3 + 3\,BaCl_2,\ 2\,H_2O + 5/2\,xEu_2O_3 + SiO_2 + 5/2\,xH_2$$
$$\rightarrow Ba_{5(1-x)}Eu_{5x}SiO_4Cl_6 + (2-5x)\,CO_2\nearrow + (6+5/2\,x)\,H_2O\nearrow.$$

Les échantillons sont blancs et insensibles à l'action de l'humidité atmosphérique.

La figure donne les spectres d'excitation et d'émission. On observe une fluorescence sous l'action de rayonnements compris dans un large domaine de longueur d'onde s'étendant de 250 à 430 nm. La grande largeur de la bande 5 *d* implique un champ de coordinats élevé, très supérieur à celui qui caractérise $BaCl_2$ [1]. L'émission la plus intense est obtenue pour $x = 0,02$. On a présenté sur la figure à titre de comparaison les spectres d'excitation de luminophores standards présentant également une émission pour $\lambda = 440$ nm.



Spectres d'excitation (*a*) et d'émission (*b*) de $Ba_{4.90}Eu_{0.10}SiO_4Cl_6$ ($\lambda_{exc} = 365$ nm). Spectres d'excitation des luminophores standards : ---$CaWO_4$: Pb (N.B.S. 1026) et — — —ZnS : Ag (RCA).

Dans le tableau suivant ont été comparés les largeurs à mi-hauteur $\Delta\bar{\nu}$ et les rapports d'intensité $I_{300°C}/I_{20°C}$ de l'émission de l'europium dans les phases $Ca_3SiO_4Cl_2$, $Sr_4Si_3O_8Cl_4$ et $Ba_5SiO_4Cl_6$:

TABLEAU

	$Ca_3SiO_4Cl_2$	$Sr_4Si_3O_8Cl_4$	$Ba_5SiO_4Cl_6$
$\Delta\bar{\nu}$ (cm^{-1})......	2 300	2 700	1 500
$I_{300°C}/I_{20°C}$......	0,41	0,68	0,84

La bande d'émission de Eu^{2+} dans l'halogénosilicate de baryum est donc très étroite. Son intensité ne décroît que très lentement avec la température. Pour les autres dérivés oxyhalogénés connus, tels que l'apatite $Sr_5(PO_4)_3Cl$ [9] ou les halogénoborates $M_2B_5O_9Cl$ (M = Ca, Sr, Ba) [10], le rapport $I_{300°C}/I_{20°C}$ ne dépasse pas 0,25.

Les caractéristiques de la luminescence du nouveau luminophore sont particulièrement adaptées aux lampes à vapeur de mercure haute pression. La large bande $4f \rightarrow 5d$ permet d'absorber la raie intense du mercure à 365 nm ainsi que l'émission ultraviolette continue. Le bon comportement thermique permet de faire face à la forte élévation de température qui accompagne la décharge dans ce type de lampes.

M. P. Dougier, de la Société « Rhône-Poulenc », nous a permis d'effectuer l'étude du comportement thermique.

(*) Reçue le 19 juillet 1979, acceptée le 17 septembre 1979.

[1] L. H. Brixner et A. Ferretti, *J. Solid State Chem.*, 18, 1976, p. 111.
[2] H. L. Burrus et K. P. Nicholson, *J. Lumin.*, 3, 1971, p. 467.
[3] W. Lehmann, *J. Electrochem. Soc.*, 122, (6), 1978, p. 748.

[4] R. Czaya, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 375, 1970, p. 124.
[5] W. L. Wanmaker et J. G. Verriet, *Philips Res. Repts*, 28, 1973, p. 80.
[6] W. G. King et A. G. Paulusz, Brit. Patent 1 414 381, 1975.
[7] R. K. Datta et T. W. Luscher, U. S. Patent 3 790 490, 1974.
[8] G. Blasse et A. Bril, *Philips Techn. Rev.*, 31, (10), 1970, p. 304.
[9] J. J. Opstelten, D. Radielovic et W. L. Wanmaker, *J. Electrochem. Soc.*, 120, (10), 1973, p. 1400.
[10] T. E. Peters et J. Baglio, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 1970, p. 1089.

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.,
Université de Bordeaux-I, 351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence Cedex.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Séparation et identification de composés antiépileptiques par chromatographie en phase gazeuse isotherme.* Note (*) de **Houria Kailali, Bernard Boinon** et **Jean Maurice Vergnaud**, présentée par Gaston Charlot.

La chromatographie en phase gazeuse isotherme est employée pour la séparation et l'identification de quelques composés antiépileptiques. Quatre phases stationnaires sont présentées, contenant soit un élastomère de silicone comme « SE 30 » ou « OV 17 », soit un polyamide comme « Poly A 103 » ou un polymère poreux « Tenax ». L'identification est réalisée avec les indices de rétention mesurés avec les alcanes normaux. Les indices varient de façon linéaire avec la température. L'absence de pic dû à l'adsorption est indiquée pareillement, car elle peut constituer un élément utile pour l'identification.

Isothermal Gas Chromatography was used for separation and identification of some antiepileptic compounds. Four stationary phases were shown, made of silicone elastomer (such as "SE 30" and "OV 17"), or polyamide (such as "Poly A 103") or a porous polymer (such as "Tenax"). Identification is achieved by using Retention Indices with n-paraffins as internal standards. Retention indices vary with temperature according to a linear law. The absence of peak due to adsorption phenomena is shown too, because that fact may be useful for identification.

INTRODUCTION. — De nombreux analystes utilisent la chromatographie en phase gazeuse isotherme pour identifier et analyser les composés antiépileptiques. Deux méthodes sont employées : d'une part avec des composés préalablement « dérivés », ou d'autre part en les injectant en l'état. Chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients.

Ainsi, la dérivation peut s'effectuer soit au cours d'une opération préalable à la chromatographie, soit par « flash-dérivation » directement dans l'injecteur du chromatographe. Les groupements fonctionnels sont transformés par estérification, et les phénomènes d'adsorption sur la phase stationnaire sont considérablement réduits. La chromatographie des produits dérivés peut alors être réalisée à température plus basse. Mais les opérations d'estérification faites dans un réacteur sont longues, et rendues délicates par la très faible quantité de produit à analyser. Enfin, les dérivations dans l'injecteur ne sont pas toujours répétitives.

La méthode utilisant les composés antiépileptiques à l'état pur est évidemment plus rapide, mais elle ne permet pas l'analyse des composés très polaires qui restent adsorbés dans la colonne.

Nous avons réalisé la chromatographie isotherme d'un certain nombre de composés antiépileptiques injectés à l'état pur, et nous avons défini les conditions optimales pour obtenir une bonne séparation et une bonne identification. Plusieurs phases stationnaires de polarité différentes sont éprouvées, et les indices de rétention sont utilisés avec les alcanes normaux comme étalons internes [1].

CONDITIONS OPÉRATOIRES. — Chromatographe : « IGC 16 » (Intersmat-France) muni d'un détecteur FID et d'un injecteur en verre « pyrex ».

Phases stationnaires :

1. Silicone « SE 30 » à 3 %.
2. Silicone « OV 17 » à 3 %.
3. Polyamide « A 103 » à 3 %. Support « Gas-Chrom » 60/80 mesh. Longueur de colonne : 185 cm.
4. Tenax GC 60/80 mesh (Akzo, Holland). Longueur de colonne : 100 cm.

Solvant des composés antiépileptiques : méthanol « RP ».

TABLEAU

Nom	« SE 30 »				« OV 17 »				« Poly A 103 »				« Tenax » G.C.			
	T_0 (C)	I_{T_0}	b	tr (s)	T_0 (C)	I_{T_0}	b	tr (s)	T_0 (C)	I_{T_0}	b	tr (s)	T_0 (C)	I_{T_0}	b	tr (s)
Barbital	171	1 493	0,350 0	90	211	1 827	0,990 0	155	237	2 346	1,565 8	409	303	2 142	3,510 5	77
Phénacémide	171	1 475	0,405 0	85	211	1 822	0,860 0	151	237	2 027	0,764 9	172	293	2 150	3,327 3	100
Méphénytoine	211	1 802	0,610 0	91	251	2 249	0,970 0	185	247	2 500	0,629 1	501	293	2 548	4,022 2	235
Carbamazépine 1	211	1 974	1,525 0	144	251	2 444	1,980 0	288	–	Ads	Ads	Ads	310	2 973	6,402 5	30
Carbamazépine 2	211	2 291	1,375 0	379	–	–	–	–	–	–	–	–	Ads	Ads	–	–
Penthiobarbital	211	1 892	1,390 0	117	231	2 216	1,160 0	264	–	–	–	–	–	–	–	–
Phénobarbital	211	1 970	1,235 0	143	251	2 457	2,225 0	299	–	–	–	–	–	–	–	–
Primaclone	251	2 256	1,465	101	271	2 907	2,266 0	512	–	–	–	–	–	–	–	–
Diazépam	251	2 467	1,300 0	172	271	2 893	2,397 0	617	–	–	–	–	–	–	–	–
Diphénylhydantoine	271	2 419	2,525 0	94	Ads	Ads	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Clonazépam	271	2 883	2,158 5	250	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
tg	–	–	–	15,5	–	–	–	32	–	–	–	30	–	–	–	17

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Les indices de rétention ont été déterminés en chromatographie isotherme dans le domaine de température :

$150 < T < 290°C$ pour « SE 30 » et « OV 17 »,

$200 < T < 260°C$ pour « Poly A 103 »,

$260 < T < 330°C$ pour « Tenax ».

Ces indices de rétention varient avec la température selon la loi linéaire

$$I_T = I_{T_0} = b\,(T - T_0).$$

Les valeurs de I_{T_0} et b sont réunies dans le tableau, ainsi que les valeurs des temps de rétention. Le temps de rétention du gaz vecteur tg est déterminé avec le front antérieur du pic du méthanol.

Le coefficient b est exprimé en unité d'indice par degré Celsius.

Les cases laissées vides correspondent aux composés antiépileptiques adsorbés dans la colonne, et qui ne peuvent être chromatographiés avec cette méthode. Nous avons présenté ces derniers résultats qui définissent la limite d'utilisation de la méthode, et qui peuvent constituer un indice utile pour l'identification.

CONCLUSIONS. — L'emploi de ces quatre phases stationnaires peut permettre une identification rapide des composés antiépileptiques présentés. Le Barbital et la Phénacémide ont des indices de rétention très voisins avec trois phases stationnaires, mais l'emploi du « Poly A 103 » permet de les séparer. Avec la colonne contenant la silicone « SE 30 » la carbamazépine apparaît sous forme de deux pics, le premier correspondant à l'iminostilbène, et le second correspondant à la carbamazépine non décomposée ([2], [3]). Par contre, avec les trois autres colonnes, la carbamazépine ne fournit qu'un seul pic, celui de l'iminostilbène.

La variation des indices de rétention avec la température est très faible avec les silicones et le polyamide dans la phase stationnaire, et elle est très importante avec le « Tenax ».

(*) Remise le 24 septembre 1979.

[1] E. KOVATS, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, p. 1915.
[2] A. C. MOFFAT, *J. Chromatog.*, 1, 1975, p. 113.
[3] M. R. MOLLER, *Chromatographia*, 7, 1976, p. 311.

Laboratoire de Chimie industrielle,
Université de Saint-Étienne, U.E.R. de Sciences,
23, *rue du Docteur-Paul-Michelon,* 42023 *Saint-Étienne Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude spectrophotométrique des tétracarbonatolanthanidates (III).* Note (*) de **Jacques Dumonceau, Serge Bigot, Michel Treuil, Jacques Faucherre** et **Francine Fromage,** présentée par Gaston Charlot.

Les constantes de formation des tétracarbonatolanthanidates III $M(CO_3)_4^{5-}$ (M = Ho et Er) ont été déterminées par une méthode spectrophotométrique utilisant le système $M(CO_3)_4^{5-}$-Y^{4-} avec formation du complexe mixte MCO_3Y^{3-} (Y = l'ion éthylènediaminetétracétate) :

$$\log \beta_4^{Ho} = 16{,}87 \pm 0{,}20 \quad \text{et} \quad \log \beta_4^{Er} = 16{,}92 \pm 0{,}20.$$

Formation constants of tetracarbonatolanthanidates III $M(CO_3)_4^{5-}$ (M = Ho and Er) were determined by spectrometric investigation using $M(CO_3)_4^{5-}$-Y^{4-} system with formation of a mixed complex MCO_3Y^{3-} (Y = ethylenediaminetetracetate ion) :

$$\log \beta_4^{Ho} = 16.87 \pm 0.20 \quad \textit{and} \quad \log \beta_4^{Er} = 16.92 \pm 0.20$$

at an ionic strength of 2.5.

Nous avons calculé, dans un mémoire antérieur [1], les constantes de formation des tétracarbonatolanthanidates III à l'aide d'une méthode d'extraction par solvant à l'état de chélates des ions lanthanidiques M^{3+}.

Les conditions opératoires particulières, imposées par la nature et les propriétés des composés mis en jeu, rendant inopérantes les méthodes électrochimiques et spectrométriques utilisées habituellement pour déterminer les constantes de formation des complexes en solution, nous avons essayé de confirmer ces valeurs, indirectement, par une méthode spectrophotométrique faisant intervenir le complexe mixte MCO_3Y^{3-} (Y représente l'ion éthylènediaminetétracétate) que nous venons d'étudier [2]. Ce travail se limite au cas de l'holmium et de l'erbium dont les spectres donnent des sensibilités suffisantes dans les mesures d'absorbance A pour permettre le calcul des constantes de formation avec une précision suffisante.

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES. — *Préparation des solutions :*

— lanthanide M^{3+} : l'oxyde M_2O_3 « Johnson Matthey and Co. » à 99,99 % est dissous en quantité stoechiométrique dans l'acide nitrique afin d'obtenir une solution de nitrate dont le titre est vérifié par complexométrie à l'EDTA en présence d'orangé de xylénol. L'éventuel excès d'acide est neutralisé par protométrie à l'aide de carbonate de sodium;

— Na_4Y est obtenu par neutralisation de l'acide éthylènediaminetétracétique par une solution de soude titrée;

— la force ionique de toutes les solutions a été ajustée à 2,5 avec $NaNO_3$. Cette valeur élevée est imposée par le fait que les constantes de formation des tétracarbonatolanthanidates III utilisées dans l'étude précédente n'ont pu être déterminées à une force ionique plus faible [1].

Appareillage :

— spectrophomètre « Varian Techtron » UV 635 D avec des cuves de 1 cm;

— pHmètre « Radiometer » type 4 avec électrode de verre.

Toutes les mesures ont été effectuées à 20°C.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE. — Si à une solution de carbonate complexe $[M(CO_3)_4^{5-}] = C$ en présence d'un excès d'ions carbonate P nécessaires pour éviter la précipitation des dicarbonatolanthanidates très peu solubles, on ajoute $[Y^{4-}] = B$, il se forme le complexe mixte $[MCO_3Y^{3-}] = x$ selon l'équation,

$$M(CO_3)_4^{5-} + Y^{4-} \rightleftarrows MCO_3Y^{4-} + 3CO_3^{2-},$$

d'où

$$(C-x)+(B-x) \rightleftarrows x+(P+3x)$$

avec la constante d'équilibre

$$K=\frac{x(P+3x)^3}{(C-x)(B-x)}.$$

L'exploitation des spectres des figures 1 et 2 du mémoire précédent [2] nous permet d'écrire :

$$A_c=\varepsilon_c.l.[M(CO_3)_4^{5-}],$$

$$A_m=\varepsilon_m.l.[MCO_3Y^{3-}],$$

$$A=\bar{\varepsilon}.l.([M(CO_3)_4^{5-}]+[MCO_3Y^{3-}])$$

avec $A=A_c+A_m$, $\bar{\varepsilon}$ étant le coefficient d'absortivité molaire, ε_c et ε_m celui respectivement du complexe $M(CO_3)_4^{5-}$ et du complexe MCO_3Y^{3-} et l la longueur du trajet optique.

Nous avons donc

$$\bar{\varepsilon}.l.C=\varepsilon_c.1(C-x)+\varepsilon_m.l.x,$$

d'où

$$x=C\frac{\bar{\varepsilon}_c-\varepsilon_c}{\varepsilon_m-\varepsilon_c}.$$

Puisque

$$\beta_4^c=\frac{[M(CO_3)_4^{5-}]}{[M^{3+}][CO_3^{2-}]^4} \quad \text{et} \quad \beta_{111}^m=\frac{[MCO_3Y^{3-}]}{[M^{3+}][CO_3^{2-}][Y^{4-}]},$$

on obtient $K=\beta_{111}^m/\beta_4^c$.

La détermination de x pour différentes valeurs de B permet de calculer K, donc β_4^c.

RÉSULTATS. — Les calculs pour l'holmium à 448 nm et l'erbium à 552 nm sont rassemblés dans le tableau suivant :

	ε_m	ε_c	$\log \beta_{111}^m$	log K	$\log \beta_4^c$
Ho.	7,760	23,938	19,24 ± 0,08	2,37 ± 0,12	16,87 ± 0,20
Er.	7,008	15,182	19,61 ± 0,11	2,70 ± 0,09	16,92 ± 0,20

Les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles que nous avons calculées précédemment à l'aide de la méthode d'extraction

$$\text{Ho : } \log \beta_4^c=16,77\pm0,11 \quad \text{et} \quad \text{Er : } \log \beta_4^c=16,87\pm0,08.$$

(*) Remise le 17 septembre 1979.

[1] J. DUMONCEAU, S. BIGOT, M. TREUIL, J. FAUCHERRE et F. FROMAGE, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 288 et 288, série C, 1979, p. 415.

[2] J. DUMONCEAU, S. BIGOT, M. TREUIL, J. FAUCHERRE et F. FROMAGE, *Rev. Chim. min.*, 1979 (à paraître).

Laboratoire de Chimie de Coordination,
Centre de Spectroscopie moléculaire, Faculté des Sciences,
Moulin de la Housse, B.P. n° 347, 51062 *Reims Cedex;*
Laboratoire de Chimie minérale,
Université Paris-VII, 2, *place Jussieu*, 75221 *Paris Cedex* 05;
Groupe des Sciences de la Terre, Laboratoire Pierre-Süe,
Centre d'Études nucléaires de Saclay, B.P. n° 2, 91190 *Gif-sur-Yvette;*
Laboratoire de Géochimie comparée et systématique et L.A. n° 196 (*C.N.R.S.*),
Université Pierre-et-Marie-Curie, 4, *place Jussieu*, 75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE VÉGÉTALE. – *Un nouvel aglycone di-C-méthyl flavonique, la di-C-méthyl-6.8 O-méthyl-4' myricétine, isolée de* Alluaudia humbertii. Note (*) de

Zafera Antoine Rabesa et **Bernard Voirin**, transmise par Robert Kühner.

L'analyse du contenu flavonique de *Alluaudia humbertii* (Didiéréacées) a permis de mettre en évidence un nouvel aglycone dont la structure a été assurée par spectrométrie ultraviolette visible, de masse et de RMN. Il s'agit d'un flavonoïde di-C-méthylé-6.8 à noyau B trisubstitué; les composés de cette nature apparaissent spécifiques du genre *Alluaudia*.

Analysis of flavonoid pattern of Alluaudia humbertii (*Didiereaceae*) *has revealed a new* 6,8 *di-C-methyl aglycone with trisubstituted lateral phenyl; this structure, specific of the genus* Alluaudia, *was assured by ultraviolet, mass and NMR spectra.*

L'identification chez les Didiéréacées de 9 flavonoïdes O- et C-méthylés nouveaux nous a permis de souligner l'originalité biochimique de cette famille [1]. Cette richesse structurale se trouve confirmée une fois de plus par la mise en évidence d'un nouvel aglycone flavonique isolé de l'écorce et des épines de *Alluaudia humbertii* Choux.

En spectrométrie de masse, le pic moléculaire à *m/e* 360 ($C_{18}H_{16}O_8$) indique que le flavonoïde possède 3 groupements méthyle. Le spectre de RMN montre que ces substituants se présentent sous forme de 2 $-CH_3$ (s 2,05.10^{-6}, 3 H; s 2,26.10^{-6}, 3 H) et 1 $-OCH_3$ (s 3,75.10^{-6}, 3 H); il révèle par ailleurs l'absence de signaux protoniques du noyau A. La conjonction de ces données et d'autres indications fournies par la spectrométrie de masse (ion fragment à *m/e* 181, noyau A [2]) conduit à localiser les C-méthyles en 6 et 8, et deux hydroxyles en 5 et 7.

En spectrophotométrie ultraviolette-visible, l'effet bathochrome (+ 61 nm) en présence de Al^{3+} neutre démontre la présence d'un hydroxyle libre en position 3 [3] (fluorescence jaune-brun en lumière de Wood), ce qui implique la méthoxylation du noyau B.

La stabilité de ce flavonol en milieu alcalin et l'absence de système *o*-di-OH ($\Delta\lambda$ bande I dans Al^{3+} neutre et acide identiques et $\Delta\lambda$ bande I dans $NaOAc+H_3BO_3/MeOH \pm 0$) permettent alors de conclure que le noyau B présente une substitution de type méarnsétine (di-OH-3'.5'; $-OCH_3$ 4'), ce que confirme l'isochronie des protons 2'.6' (s 7,30.10^{-6}, 2 H) en RMN.

Le nouveau flavonoïde est donc la pentahydroxy-3.3'.5.5'.7 monométhoxy-4' diméthyl-6.8 flavone, ou di-C-méthyl-6.8 méarnsétine, ou C-méthyl-8 dumosol [4]. Il s'agit là de la troisième mention d'un flavonol di-C-méthylé-6.8, type de molécule restreint aux Didiéréacées : sa valeur d'indicateur taxinomique apparaît donc de plus en plus affirmée. On notera également que les flavonoïdes di-C-méthylés-6.8 à noyau B trisubstitué se limitent au genre *Alluaudia*.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. – *Matériel.* – *Alluaudia humbertii* a été récoltée dans le sud de Madagascar en décembre 1976.

Extraction et purification. – Le nouveau flavonoïde, extrait selon un protocole précédemment décrit [5], est isolé par chromatographie sur colonne de polyamide [5] suivie de chromatographies sur papier « Whatman n° 1 », solvant AcOH 5 % (24 h), puis AcOH 30 % (48 h, écoulement libre). La purification ultime est assurée par CCM de polyamide (« MN DC 6 »), solvant benzène-éther de pétrole 100-140-MeCOEt-MeOH : 50-26-14-10, puis $CHCl_3$-MeOH-MeCOEt-acétylacétone : 60-10-5-1.

Comportement chromatographique. — R_f 0,33 papier « Whatman n° 1 », solvant AcOH-H_2O : 6-4, fluorescence en ultraviolet jaune-brun.

Spectres ultraviolets. — λ_{max} (nm) : MeOH : 270, 332, 374; + AcONa : 277, 384; + AcONa + H_3BO_3 : 272, 332 sh, 374; + $AlCl_3$: 264 sh, 278, 292 sh, 318 sh, 370, 435; + $AlCl_3$ + HCl : 264 sh, 278, 292 sh, 366, 435; + NaOH : 290, 424 (stable).

Spectre de masse. — Pics à *m/e* 360 (100 %), 359 (6 %), 345 (44 %), 331 (9 %) et 181 (12 %).

Spectre de RMN. — δ en parties par million par rapport au TMS, dans DMSO D_6, « Varian XL-100 » : 2,05 (3 H, s) : C-Me; 2,26 (3 H, s) : C-Me; 3,75 (3 H, s) : O-Me; 7,30 (2 H, s) : H-2′ et H-6′.

(*) Remise le 2 avril 1979; acceptée après révision le 17 septembre 1979.

[1] Z. A. Rabesa et B. Voirin, *Phytochemistry*, 18, 1979, p. 692.
[2] H. Audier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2892.
[3] T. J. Mabry, K. R. Markham et M. B. Thomas, *The Systematic Identification of Flavonoids*, Springer Verlag, New York, 1970.
[4] Z. A. Rabesa et B. Voirin, *Z. Pflanzenphysiol.*, 91, 1979, p. 183-187.
[5] Z. A. Rabesa, B. Voirin, J. Favre-Bonvin et Ph. Lebreton, *Phytochemistry*, 17, 1978, p. 1810-1811.

Laboratoire de Phytochimie, U.E.R. des Sciences de la Nature,
Université Claude-Bernard, Lyon-I, 69621 *Villeurbanne.*

CONTENTS

VOLUME 289 — SECTION C

No. 6 — SESSION OF OCTOBER 1st 1979

Theoretical Chemistry

Analytical Chemistry

Organic Chemistry

COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLE DES ARTICLES

TOME 289 — N° 6 — SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

Séance du 1er octobre 1979

PARTIE SCIENTIFIQUE

Chimie physique

Catalyse

Électrochimie appliquée

Chimie du solide

Cristallochimie

Chimie théorique

Chimie analytique

Chimie organique

TABLE DES ARTICLES

TOME 289 — N° 6 — SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

Séance du 1er octobre 1979

AUTEURS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les interactions tensioactif anionique-alcool à l'interface mercure-solution aqueuse*. Note (*) de **Gholam-Hossein Naficy, Daniel Schuhmann, Pierre Vanel** et **Edgar Verdier**, présentée par Fernand Gallais.

On étudie la coadsorption du terbutanol et de l'anion dodécyl sulfate. La présence d'un des agents chimiques abaisse l'adsorption de l'autre, non par blocage réciproque de la surface, mais par variation des propriétés du solvant. L'influence du terbutanol à haute concentration démontre que l'adsorbabilité de l'anion est régie par l'équilibre entre les répulsions électrostatiques et les forces hydrophobes. Ce résultat est relié à l'influence des alcools sur la stabilité de systèmes dispersés.

The coadsorption of terbutanol and the dodecyl sulfate anion has been investigated. The presence of one substance reduces the adsorption of the other, not so much as a result of a reciprocal blockage of the surface, but owing to the variations of the solvent properties. The influence of the terbutanol in the more concentrated solutions shows that the adsorbability of the anions depends on the equilibrium between the electrostatic repulsion and the hydrophobic forces. This result has been correlated to the stability of dispersed systems.

INTRODUCTION. — Les études sur les micelles et les microémulsions ont mis en évidence l'importance de l'addition de substances tensioactives telles que les alcools à courte chaîne, dites cotensioactifs [1]. Plus les alcools sont hydrophobes, plus ils tendent à stabiliser les micelles et à abaisser la CMC, tandis que les alcools les plus hydrophiles augmentent celle-ci [2]. Une situation intermédiaire est réalisée avec les alcools à 4 ou 5 atomes de carbone suivant l'isomérie. Ainsi dans le cas du terbutanol, on observe une très légère diminution de la CMC des alkylsulfates lorsque sa fraction molaire est inférieure à 4 % et une forte augmentation lorsque elle est supérieure [3]. Notons que cette concentration caractéristique correspond précisément au changement de structure du solvant mixte qui ne contient plus de molécules d'eau libres pour les concentrations supérieures en alcool, mais seulement des hydrates et des molécules d'alcool libres [4]. On assiste donc à une modification des interactions soluté-solvant pour les solutions contenant la proportion indiquée en alcool.

Les études effectuées dans le laboratoire concernant l'adsorption sur le mercure de substances tensioactives ioniques et non ioniques, alcool [5] et ammoniums quaternaires ([6], [7], [8]), ont permis de mettre en lumière de façon de plus en plus précise des corrélations entre les propriétés physicochimiques des solutions et le comportement de l'interface. Quelle que soit la localisation d'une substance en présence d'une phase aqueuse, il est important de considérer les interactions soluté-solvant. Dans le même esprit, Somasundaran et coll. [9] ont établi une corrélation entre l'énergie libre de transfert entre deux milieux à divers processus interfaciaux tels que la micellisation, l'émulsification, la vaporisation, l'adsorption aux interfaces solution-gaz ou solution hydrocarbure. Il ne semble pas déraisonnable de poursuivre l'analogie à l'interface métal-solution dont on peut faire varier à volonté la charge électrique superficielle. C'est pourquoi nous avons entrepris une étude d'adsorption sur le mercure en nous inspirant de résultats décrits dans la littérature relatifs à la micellisation. Après avoir décrit les résultats obtenus lors de l'adsorption du terbutanol [5], alcool dont les interactions avec l'eau sont importantes, puis de l'adsorption du dodécyl sulfate de sodium (SDS) [10], nous avons étudié des solutions aqueuses contenant à la fois ces deux agents.

Rappelons que le résultat le plus frappant obtenu avec le SDS, c'est qu'il est désorbé à toute concentration pour une charge d'électrode plus négative que $-8\ \mu C/cm^2$, valeur qui correspond justement à la charge superficielle d'une micelle. Dans le cas du terbutanol

seul qui peut se mélanger à l'eau en toutes proportions, les coefficients d'interaction à l'interface sont très voisins de ceux qui prévalent dans la solution qui aurait la même composition. Pour une concentration de terbutanol supérieure à 4 %, on observe une accumulation de l'alcool sur plusieurs couches dans une zone étroite de charges.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Dans ce travail, on a étudié à l'aide de la même technique que précédemment [10], d'une part l'adsorption du terbutanol dans des solutions contenant 5.10^{-3} M de SDS, d'autre part l'adsorption des ions DS^- dans des solutions contenant 2, 5 et 10 % en poids de terbutanol.

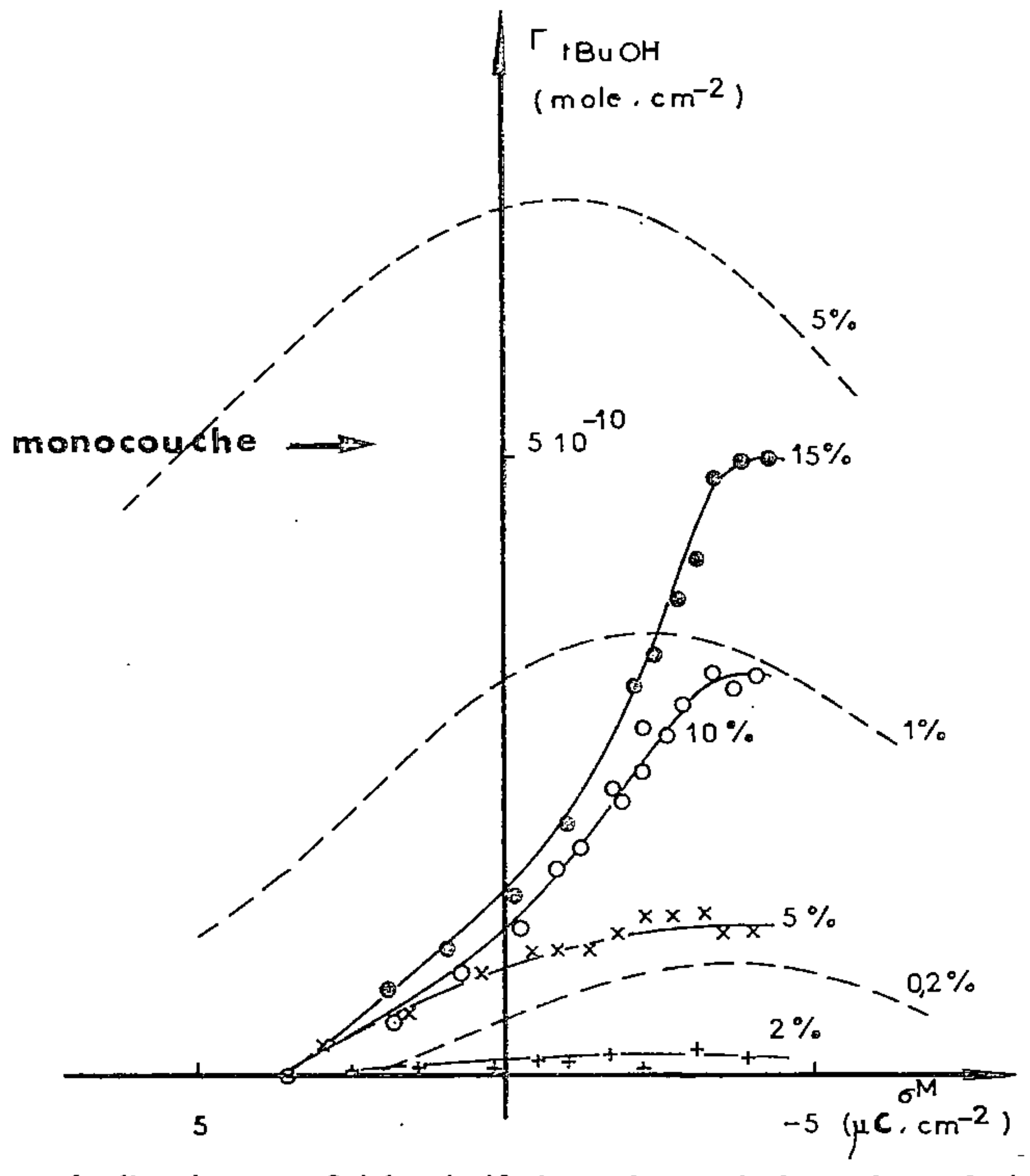


Fig. 1. — Variation de l'excès superficiel relatif du terbutanol dans des solutions 0 (— — —) [5] et 5.10^{-3} M (———) SDS en fonction de la charge de l'électrode et du pourcentage en poids de terbutanol.

RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS. — La figure 1 représente les résultats relatifs à l'adsorption du terbutanol obtenus dans ce travail et ceux déjà rapportés dans un travail antérieur en absence de tensioactif [5]. On voit que ce dernier a pour effet de désorber complètement le terbutanol pour une charge supérieure à 5 $\mu C/cm^2$ et à réduire considérablement son adsorption aux autres charges : il faut atteindre une concentration de 2 % en terbutanol pour pouvoir apprécier une adsorption alors qu'il suffisait de 0,2 % en absence de SDS.

L'étude de l'adsorption de ce tensioactif en présence de 2 % de terbutanol a donné des résultats superposables à ceux obtenus à partir des solutions aqueuses. Cette absence d'effet paraît compatible avec la très faible variation de la CMC lorsque le SDS est en présence d'une faible quantité de terbutanol [3]. Elle se comprend aussi par le fait que le terbutanol est très peu adsorbé quand la solution contient 5.10^{-3} M de SDS (*fig.* 1).

La figure 2 représente les variations des excès superficiels de concentration des ions DS^- pour des mélanges contenant 5 et 10 % de terbutanol et également les valeurs corres-

pondantes obtenues avec des solutions sans alcool [10]. On note que l'adsorption de l'anion, elle aussi, est affectée par la présence du terbutanol mais beaucoup moins que l'inverse. Les courbes correspondant à la même concentration de SDS en présence d'alcool sont presque affines dans un rapport 1,5. Dans le domaine de charges étudié le recouvrement en terbutanol varie de 0 à 60 % d'une monocouche (*fig.* 1). On voit aussi que l'adsorption du DS^- pour une charge superficielle suffisamment négative n'agit pas sur l'adsorption de l'alcool. Ainsi, l'adsorption de l'une des substances n'a pas pour effet de bloquer une fraction de la surface disponible pour l'adsorption de l'autre. En outre, puisque le

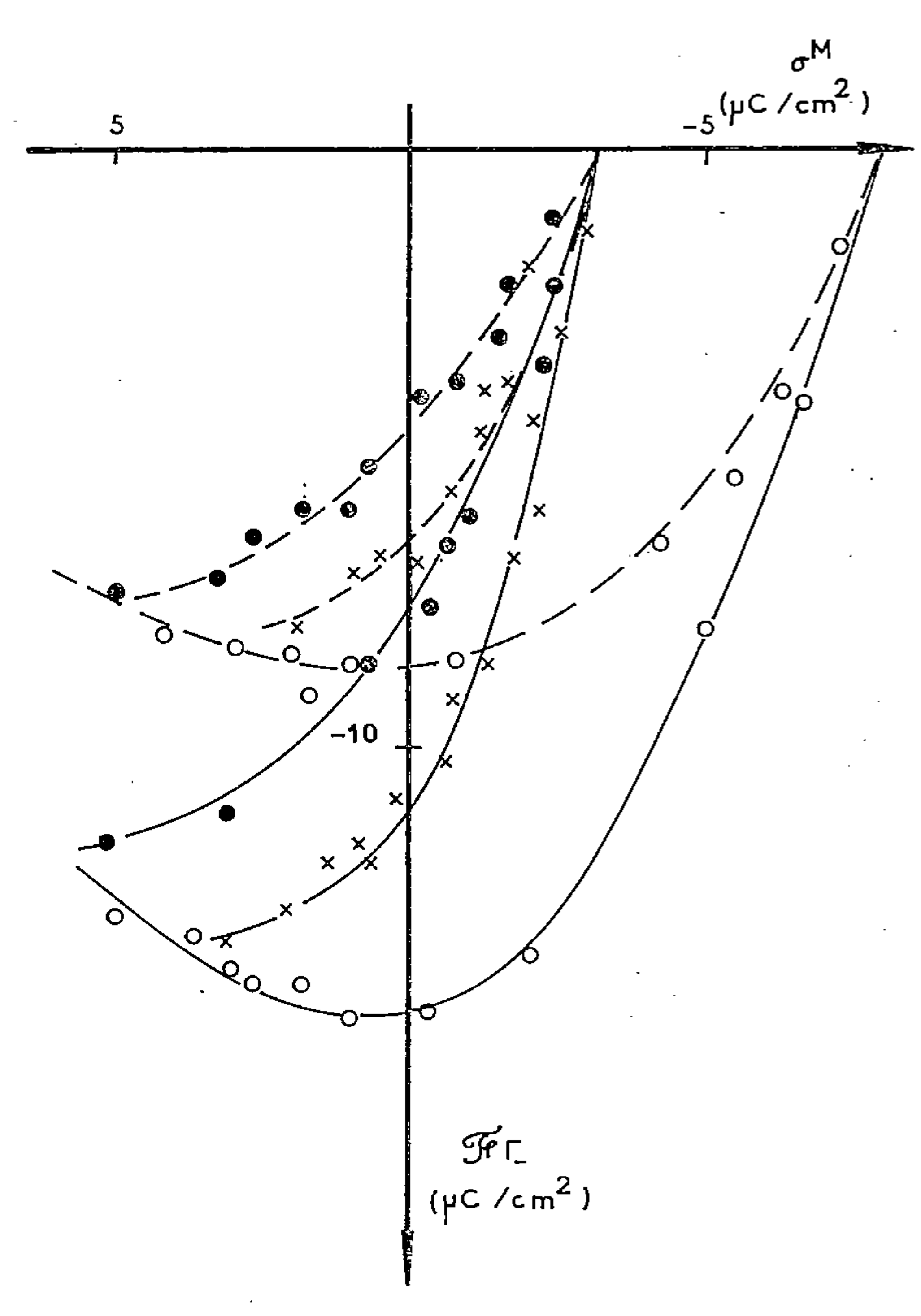


Fig. 2. — Variation de la charge due aux anions adsorbés en fonction de la charge de l'électrode pour des solutions 10^{-3} (———) et 2.10^{-4} M SDS (— — —) contenant 0 (○) [10], 5 (×) et 10 % (⊛) de terbutanol.

terbutanol n'altère pas l'adsorption du DS^- pour des concentrations inférieures à 5 % et que son influence pour des concentrations supérieures est constante, quel que soit l'état électrique de l'interface, on peut conclure que le terbutanol agit surtout sur l'adsorption du DS^- par l'intermédiaire de son action sur la structure de la solution. Rappelons que cette dernière ne contient plus d'eau libre pour une concentration supérieure à 5 % [5]. Le résultat le plus notable de ce travail est fourni par la variation de la charge caractéristique limitant le domaine d'adsorption qui passe de $-8\ \mu C/cm^2$ pour les solutions les plus diluées en alcool à $-3\ \mu C/cm^2$ pour les plus concentrées. Il est clair que cette transition est associée aussi au changement de structure du solvant.

La charge caractéristique a été interprétée [10] comme celle correspondant à l'équilibre entre la répulsion électrostatique provenant des ions préadsorbés et le rejet hydrophobe

par la solution. Le résultat décrit signifie que ce rejet est fortement diminué lorsque la totalité de l'eau de la solution est structurée autour des molécules de terbutanol.

CONCLUSIONS. — L'importance de la compétition entre ces deux forces dans les systèmes à micelles ou microémulsions a déjà été signalée [11] à propos du rôle des additions d'alcool ou de sels. Nos résultats suggèrent qu'il est d'ailleurs plus approprié d'invoquer l'effet hydrophobe que les forces de van der Waals dans l'adsorption des solutés organiques. L'emploi d'une électrode nous a permis de confirmer l'importance des deux forces antagonistes et de montrer que le rôle essentiel du terbutanol n'est pas lié à sa localisation interfaciale. Par suite l'alcool doit naturellement intervenir de la même façon, quelle que soit la nature de l'interface, en particulier dans les systèmes à micelles ou microémulsions. Pour comprendre leur stabilité, il paraît donc indispensable d'une part de traiter correctement les effets électriques interfaciaux liés à la distribution des charges (doubles couches), d'autre part de connaître les propriétés physicochimiques des phases liquides homogènes en présence, en termes d'interactions entre les constituants.

(*) Reçue le 19 juillet 1979; acceptée le 17 septembre 1979.

[1] M. BOURREL, J. L. SALAGER, R. S. SCHECHTER et W. WADE, *Physicochimie des composés amphiphiles*, Communication présentée au Colloque national, n° 938 du C.N.R.S., Bordeaux, juin 1978.

[2] J. YONATH, *J. Colloid Interface Sc.*, 50, 1975, p. 338.

[3] D. EAGLAND, *Physicochimie des composés amphiphiles*, Communication au Colloque national, n° 938 du C.N.R.S., Bordeaux, juin 1978.

[4] F. FRANKS et D. J. G. IVES, *Quat. Revs.*, 20, 1966, p. 1.

[5] A. MAZHAR, R. BENNES, P. VANEL et D. SCHUHMANN, *J. Electroanal. Chem.*, 100, 1979, p. 395.

[6] P. VANEL et D. SCHUHMANN, *J. Electroanal. Chem.*, 87, 1978, p. 119.

[7] E. BOU KARAM, R. BENNES et D. BELLOSTAS, *J. Electroanal. Chem.*, 84, 1977, p. 21.

[8] M. PRIVAT et M. L. KABA, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 479.

[9] I. J. LIN et P. SOMASUNDARAN, *J. Colloid Interface Sc.*, 37, 1971, p. 731.

[10] J. P. TRUJILLO et R. BENNES, *Comptes rendus*, 288, série C, 1979, p. 355.

[11] K. S. BIRDI, S. BACKLUND, K. SORENSEN, T. KRAG et S. DALSAGER, *J. Colloid Interface Sc.*, 66, 1978, p. 118.

Groupe de Recherche Physicochimie des Interfaces, C.N.R.S., route de Mende, B.P. n° 5051, 34033 *Montpellier Cedex*.

CATALYSE. — *Un nouveau modèle mécanistique expliquant la synergie dans les catalyseurs d'hydrotraitement.* Note (*) de **Bernard Delmon,** présentée par Paul Laffitte.

Un mécanisme est proposé pour expliquer les propriétés des catalyseurs d'hydrotraitement et, notamment, l'effet de synergie. Ce mécanisme repose sur le « contrôle à distance » des centres actifs de sulfure du groupe VI *b* par une espèce mobile émise par le sulfure du groupe VIII, espèce que l'on suppose être l'hydrogène « spill-over ».

We present a mechanism which explains the synergy between sulfides of group VI b and group VIII elements, in hydrotreating catalysts. This mechanism rests on the remote control *of the active centers of the group VI b sulfide through partial reduction, by means of spill-over hydrogen emitted by the unreduced form of the group VIII sulfide. Hydrogenating activity would take place on moderately reduced centers, and hydrogenolysis of sulfur containing molecules on deeply reduced centers. The theory qualitatively agrees with many experimental facts (intensity of the synergetic effect vs. composition of catalyst, hydrogen or H_2S pressure, existence of reduced superficial species, etc.).*

L'origine de la synergie entre les sulfures des éléments du groupe VI *b* (Mo ou W) et ceux des éléments du groupe VIII (Fe, Co ou Ni) dans les catalyseurs d'hydrotraitement a fait l'objet de plusieurs hypothèses. Nous proposons ici un mécanisme totalement nouveau où le rôle du sulfure du groupe VIII est de *moduler* à distance l'activité du sulfure du groupe VI *b*, par une action de **contrôle à distance,** le *signal* étant l'espèce hydrogène dite « spill-over », que nous appellerons espèce H*, déjà postulée dans de nombreux systèmes et reconnue capable de se propager de phase en phase [1]; cette espèce est connue pour changer la réactivité d'une surface en modifiant le nombre de sites de germination ([2], [3], [4]). Dans le cas présent, le rôle de l'espèce H* est tout à fait envisageable, puisque nous avons effectivement montré que Co_9S_8 a, dans une réduction d'oxyde (MoO_3), une action ([5], [6]) tout à fait similaire à celle des autres phases produisant l'espèce hydrogène susceptible de « spill-over » et de « jump-over » ([1], [7]).

Le modèle, qui s'applique à l'état *stationnaire* de fonctionnement du catalyseur, doit expliquer, entre autres, les faits expérimentaux suivants :

— le fait que le sulfure du groupe VI *b* semble porter majoritairement les centres catalytiques;

— la synergie dans un domaine de composition où seulement les deux phases sont détectées;

— la différence d'allure des courbes de synergie suivant la préparation [6];

— le décalage des maximums synergétiques en hydrogénation des hydrocarbures et en hydrogénolyse des composés sulfurés (deux types de sites catalytiques);

— le fait que, dans certains domaines de composition, un catalyseur trop réduit est inactif et semble le rester [8].

Pour la commodité, nous raisonnerons sur le couple MoS_2-Co_9S_8. Notre mécanisme suppose que les états de réduction de surface dépendent, *via* un équilibre, de la concentration superficielle de l'espèce H*, que nous désignerons respectivement par γ (sur Co_9S_8) et μ (sur MoS_2).

La surface de Co_9S_8 se partage entre deux fractions, l'une non réduite, C, capable de produire l'espèce H*, et l'autre, réduite, $1-C$, inactive; si $1/c$ est la constante d'équilibre, on écrit :

$$\frac{1-C}{C}=\frac{1}{c}\gamma.$$

La surface de MoS_2 se partage entre trois espèces, recouvrant des fractions respectives M (non réduite), N (plus réduite, *siège de l'activité hydrogénante*) et $1-M-N$ (très réduite, *siège de l'activité hydrodésulfurante*) de la surface

$$\frac{N}{M}=\frac{1}{h}\mu,$$

$$\frac{1-M-N}{N}=d\mu.$$

La réduction des surfaces impliquant la formation de H_2S, il est logique de supposer que c, h et $1/d$ sont des fonctions croissantes (linéaires ?) de la pression de H_2S.

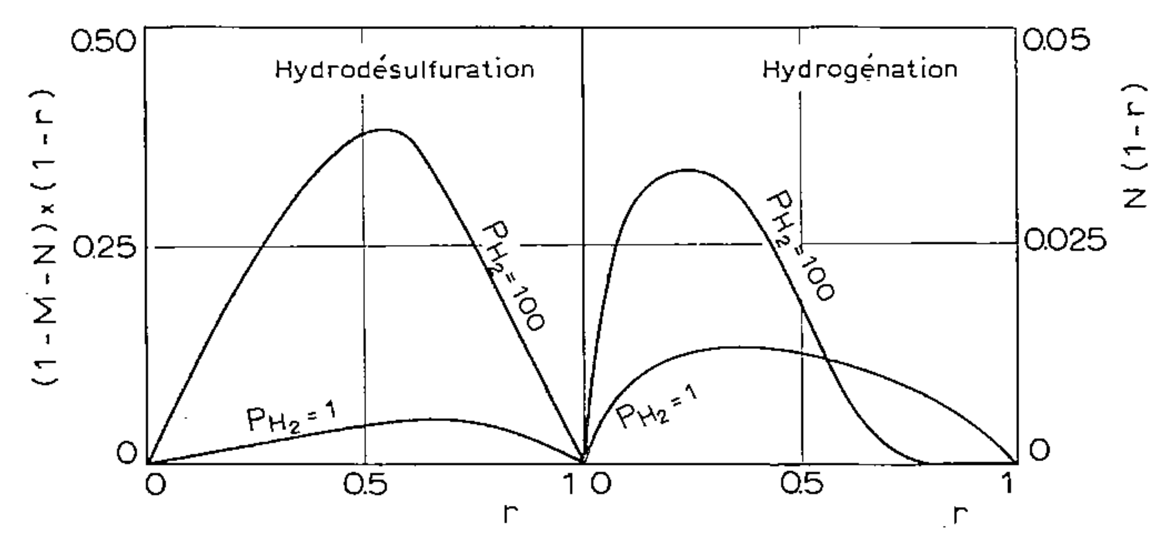


Fig. 1. — Variation du nombre de centres actifs en hydrodésulfuration et en hydrogénation, en fonction de la composition = Co/(Co + Mo) du catalyseur et de la pression d'hydrogène p_{H_2} ($c=1$; $h=10^4$; $d=10^{-2}$; le paramètre caractéristique k_d/k_s, d'où l'on déduit k_f/k_d, vaut 7.10^{-3} ; l'autre paramètre caractéristique, $4\,k_f/k_s$, vaut 10^7 pour $p_{H_2}=1$ et 10^9 pour $p_{H_2}=100$).

L'espèce H* est produite sur Co_9S_8 non réduit, c'est-à-dire C, avec une constante de vitesse k_f (qu'il est logique de supposer proportionnelle à la pression d'hydrogène). Elle passe, par transfert (constante k_s), de Co_9S_8 à MoS_2, où elle se fait détruire (constante k_d) sur les centres N. Plusieurs variantes du modèle, supposant des lois de destruction légèrement différentes [9], donnent des résultats qualitativement très semblables. Nous présenterons ici le modèle où la destruction est d'ordre *un*, c'est-à-dire proportionnelle à μ. En désignant par S_C et S_M les aires des domaines de Co_9S_8 et de MoS_2, on peut écrire les équations décrivant la stationnarité des concentrations de l'espèce H* :

$$k'_f.S_C.C=k'_s(\gamma-\mu)S_C.S_M=k'_d NS_M\mu.$$

L'expression centrale est une approximation exprimant que le transfert par « spill-over » dépend de l'étendue du contact entre Co_9S_8 et MoS_2.

Les résultats expérimentaux sont en général exprimés en fonction du rapport atomique $r=Co/(Co+Mo)$. On remarquera que, si les granulométries restent identiques, S_C et S_M sont respectivement proportionnels à r et $1-r$. Nous incluerons les constantes de proportionnalité correspondantes dans les constantes, en faisant apparaître de nouvelles constantes k (sans signe « prime ») : celles-ci seront donc proportionnelles à la surface spécifique des phases responsables des phénomènes dont ces constantes mesurent la vitesse.

La résolution du système donne finalement l'équation suivante, déterminant μ ; le calcul peut se faire en utilisant diverses méthodes, soit exclusivement mathématiques, soit partiellement graphiques :

$$\frac{2\,ck_f}{k_d}=\frac{(1-r)\mu^2\,[\mu+c+(\mu^2+2\,c\,\mu+c^2+(4\,ck_f/k_s\,(1-r))^{1/2}]}{r\,(h+\mu+d\mu^2)}.$$

Ce modèle et ses variantes semblent expliquer, qualitativement au moins, la plupart des observations expérimentales.

Le premier point que nous illustrerons ici est la diminution spectaculaire, et inexpliquée jusqu'à présent, de l'intensité de l'effet synergétique lorsque la pression d'hydrogène diminue. L'effet de synergie est proportionnel au nombre de centres hydrodésulfurants, $1-M-N$, ou hydrogénants, N, apparaissant par unité de surface de MoS_2. Il faut évidemment tenir

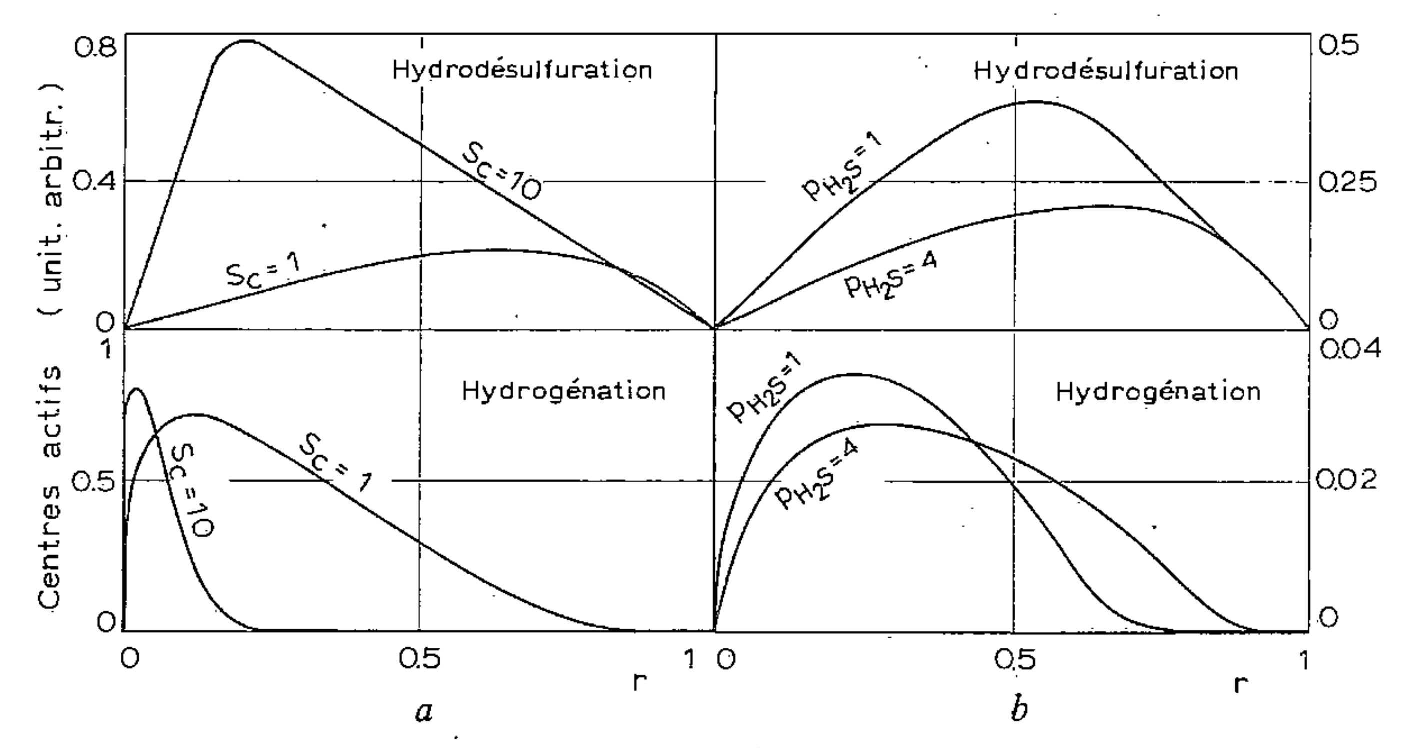


Fig. 2. — *a*. Influence de la surface spécifique de la phase sulfure de cobalt ($c=1$; $h=1$; $d=10^{-2}$; $4\,k_f/k_s=10^7$; le paramètre caractéristique k_d/k_s passe de $3,2.10^{-3}$ à $3,2.10^{-2}$ si la surface spécifique des particules de Co_9S_8 est divisée par 10). *b*. Influence de la pression de H_2S sur la forme des courbes synergétiques ($4\,k_f/k_s=10^9$; $k_d/k_s=7.10^{-3}$; les paramètres *c*, *h* et *d* passent, avec les hypothèses indiquées dans le texte, des valeurs 1, 10^4, 10^{-2} à 4, 4.10^4, $0,25.10^{-2}$ si p_{H_2S} est multiplié par 4).

également compte, puisqu'il s'agit d'un mélange, de la fraction du solide constituée de MoS_2, à savoir $(1-r)$. La figure 1 donne les variations de $(1-M-N)(1-r)$ et $N(1-r)$ en fonction de r. A l'effet sur le nombre de centres actifs s'ajoute celui lié à l'ordre par rapport à H_2 (1 d'après la littérature), mais ce dernier effet ne provoquerait qu'une transformation *affine* de la courbe suivant la verticale, mais non une déformation, comme on l'observe expérimentalement et comme la figure le confirme.

Nous présenterons encore deux autres conséquences découlant de cette théorie. La figure 2 *a* montre comment un changement relatif de la taille de particules de Co_9S_8 par rapport à celle des particules de MoS_2 peut influencer l'activité par unité de masse de la masse catalytique, et la sélectivité (on voit, d'après les équations ci-dessus, que le rapport k_f/k_s reste alors inchangé et que c'est k_d/k_s qui varie). La figure 2 *b* illustre l'influence de la pression de H_2S sur l'intensité de l'effet synergétique, sur l'activité et sur la sélectivité (hydrodésulfuration/hydrogénation).

Si la validité du présent modèle se confirme, les conséquences en seraient d'une importance pratique énorme pour la fabrication de catalyseurs plus sélectifs (par le contrôle de la taille et de la répartition des phases sulfurées dans le grain du catalyseur) et pour la définition des conditions opératoires dans les réacteurs industriels. Si l'idée de **contrôle à distance** des centres actifs par « spill-over » se confirmait, elle devrait s'étendre à d'autres catalyseurs polyphasiques, en oxydation ménagée par exemple ([10], [11]), et elle devrait contribuer à expliquer les changements de propriétés des supports et des espèces supportées dans les catalyseurs contenant des métaux du groupe VIII (en reformage catalytique notamment).

(*) Remise le 25 juin 1979 et acceptée après révision, le 17 septembre 1979.

[1] H. CHARCOSSET et B. DELMON, *Ind. Chim. Belg.*, 38, 1973, p. 481.
[2] W. VERHOEVEN et B. DELMON, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 33.
[3] W. VERHOEVEN et B. DELMON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3065.
[4] A. ROMAN et B. DELMON, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 94.
[5] J. M. ZABALA, P. GRANGE et B. DELMON, 4e *Simposio iberoamericano de Catalisis*, Mexico, 1974, comm. A.19.
[6] B. DELMON, Preprints, *Div. Petrol. Chem. ACS*, 22, 1977, p. 503.
[7] J. M. ZABALA, P. GRANGE et B. DELMON, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 561.
[8] D. PIROTTE, P. GRANGE et B. DELMON (à paraître).
[9] B. DELMON (à paraître).
[10] J. L. SEOANE, P. BOUTRY et R. MONTARNAL, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 565.
[11] C. BLEJEAN, P. BOUTRY et R. MONTARNAL, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 257.

Groupe de Physicochimie minérale et de Catalyse,
Université catholique de Louvain,
1, *place Croix-du-Sud,* B 1348 *Louvain-la-Neuve, Belgique.*

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE. — *Étude électrochimique et métallographique de la corrosion d'un acier inoxydable* 18-10 *bas carbone dans une solution* Na_2SO_4 *M*. Note (*)
de **Chantal Duchemin** et **Jacques Pagetti**, présentée par Jacques Bénard.

Les solutions contenant des ions sulfate pouvant entraîner, en l'absence d'ions Cl^-, la formation de piqûres sur des aciers inoxydables ([1]-[3]), nous nous sommes proposé d'étudier le comportement d'un acier inoxydable 18-10 bas carbone dans une solution Na_2SO_4 M à la température ambiante. Les résultats obtenus dans cette solution ont révélé l'apparition d'une corrosion par piqûres à partir d'un potentiel critique situé vers + 600 mV/ECS.

The existence of pits on stainless steel has been mentioned by several authors, in chloride free solutions containing sulfate ions, we have undertaken a study of a 304 *stainless steel in a* 1 *M* Na_2SO_4 *solution with electrochemical and metallographic methods. The results obtained in such a solution revealed a pitting corrosion initiating on preferential sites, beyond a critical potential of + 600 mV/SCE.*

La courbe I = *f* (E), (*fig.* 1), tracée après 1 h 30 d'immersion à partir du potentiel stable de l'alliage (−200 mV/ECS), jusqu'à +1 200 mV, à la vitesse de 2 V.h^{-1}, présente une légère remontée de la densité du courant qui commence à s'amorcer dès que l'on

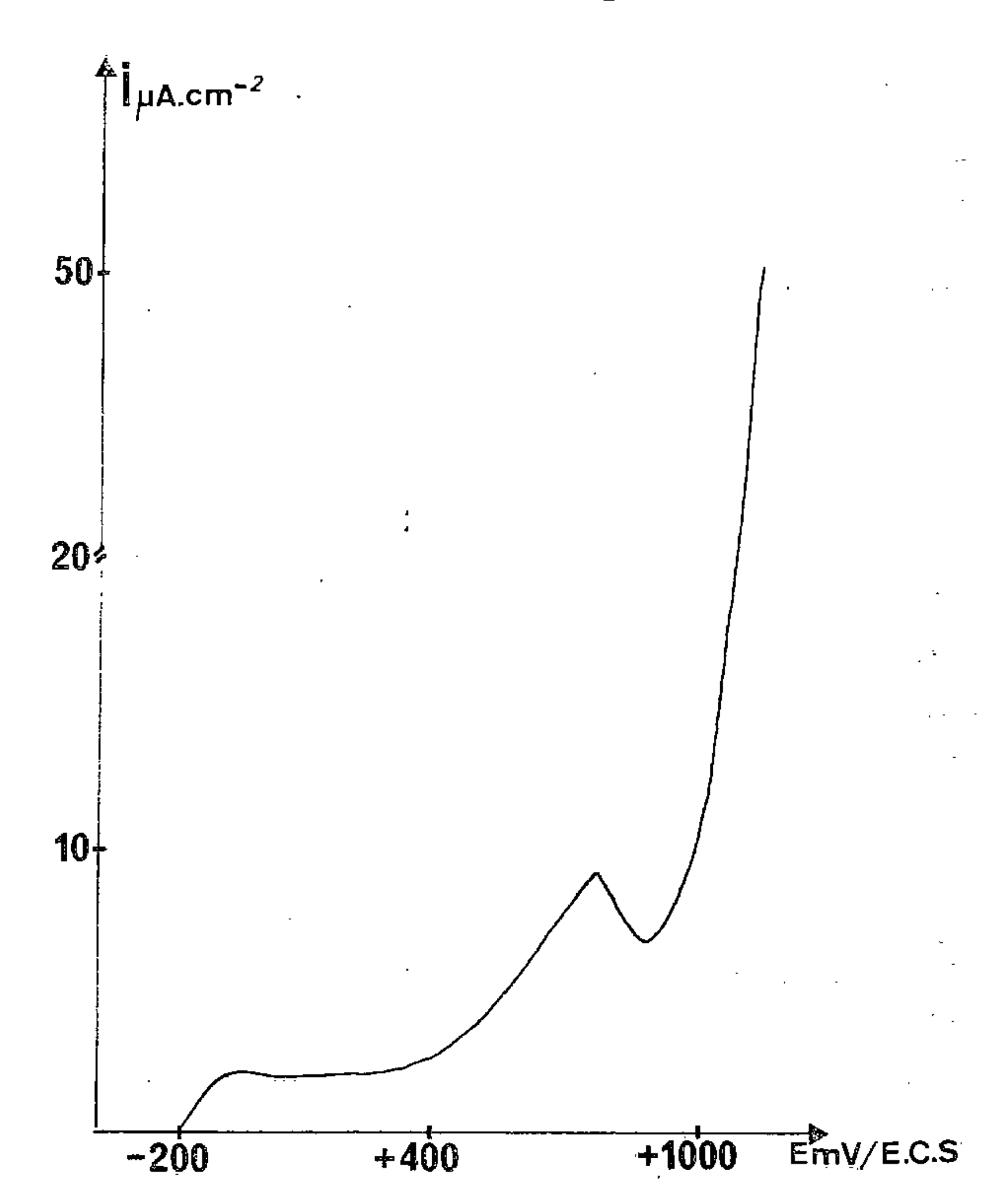


Fig. 1. — Courbe potentiocinétique relative à l'acier inoxydable 18-10, dans une solution de sulfate de sodium molaire.

atteint le potentiel +400 mV/ECS, pour donner lieu à l'apparition d'un pic bien défini à +780 mV/ECS. De plus, après le tracé de la courbe, l'observation des électrodes au microscope met en évidence l'existence de quelques piqûres.

D'après la bibliographie, ce pic observé sur la courbe I = *f* (E) pourrait être attribué soit à la dissolution sélective d'impuretés contenues dans l'acier [4], soit à la modification

de la couche protectrice [5]. Par ailleurs, l'effet de la réaction $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$ qui se produit dans ce domaine de potentiels ne peut être totalement écarté.

Pour tenter de préciser à quel potentiel s'amorcent les piqûres, des électrodes ont été passivées à un potentiel constant compris entre +300 mV et +800 mV/ECS pendant 1 h, puis observées au microscope métallographique. Les courbes $I = f(t)$ obtenues, (*fig.* 2), montrent que quel que soit le potentiel imposé à l'électrode, la cinétique de passivation est rapide et conduit, après 1 h d'expérience, à des densités de courant très faibles

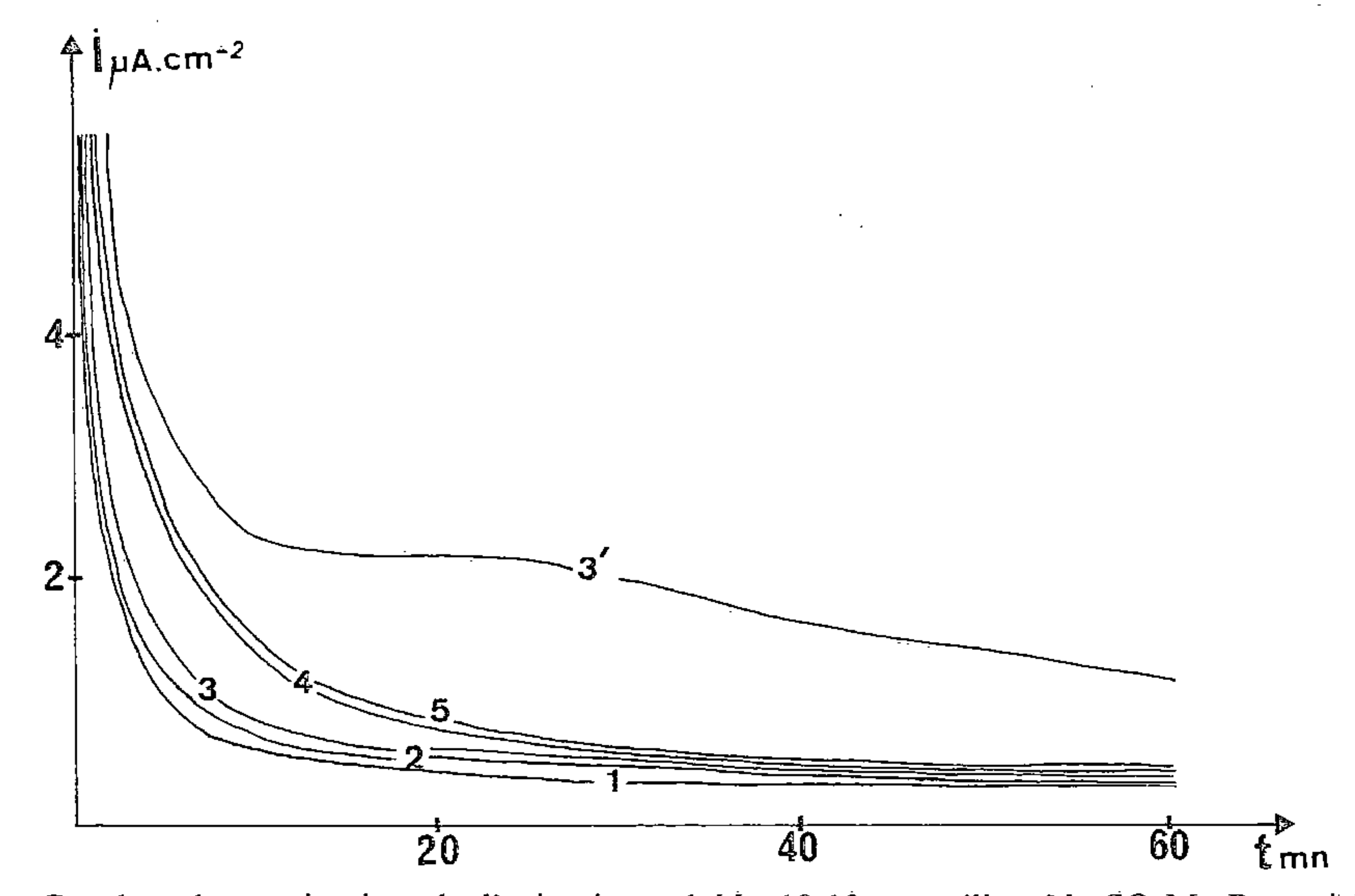


Fig. 2. — Courbes de passivation de l'acier inoxydable 18-10 en milieu Na_2SO_4M. Potentiels mesurés par rapport à ECS : 1, E = +300 mV; 2, E = +400 mV; 3-3', E = +600 mV; 4, E = +700 mV; 5, E = +800 mV.

(0,4 $\mu A.cm^{-2}$). En outre, au potentiel +600 mV/ECS, apparaissent deux types de courbes (3 et 3'), le second mettant en évidence un ralentissement très net de l'une des étapes intervenant dans la réaction de formation du film d'oxyde.

L'observation métallographique des électrodes a révélé, pour des forts grossissements du microscope (G × 970), l'existence d'une dissolution sélective de l'alliage en de nombreux points de la surface lorsque l'échantillon est soumis à un potentiel égal ou supérieur à +600 mV/ECS. Ces points d'attaque prennent alors l'apparence de véritables piqûres.

L'analyse à la microsonde électronique d'un certain nombre de piqûres formées sur un échantillon soumis pendant 18 h au potentiel +700 mV/ECS a montré qu'à chacune d'elle correspondait une augmentation importante de l'intensité de la raie K_α du manganèse et de la raie K_α du soufre. En outre, l'intensité de chacune des deux raies relatives aux éléments fer, nickel et chrome se trouvait fortement diminuée. L'enrichissement local en manganèse traduit sans aucun doute la présence d'une inclusion. Par contre, nous ne pouvons pas être aussi catégoriques pour le soufre. Celui-ci peut en effet provenir d'une accumulation de produits de corrosion ou encore être lié à une adsorption d'ions sulfate au niveau de la piqûre. Quoi qu'il en soit, nous pouvons en déduire que chacune des piqûres analysées avait pris naissance à partir d'une inclusion dans laquelle le manganèse semble être l'élément prépondérant. Ceci est en accord avec un certain nombre de travaux ([6]-[8]), qui ont prouvé que les attaques de corrosion localisée s'initiaient sur les aciers inoxydables au niveau des inclusions, lesquelles sont généralement des sulfures et plus particulièrement des sulfures de manganèse.

Pour justifier le rôle joué par les inclusions, des expériences identiques ont été réalisées avec un alliage préparé à partir de métaux élaborés par zone fondue donc très purs. Celles-ci ont montré d'une part que le pic existait toujours sur la courbe $I = f(E)$, d'autre part qu'il n'existait pas de discontinuité sur les courbes de passivation relatives au potentiel +600 mV/ECS. Notons enfin que l'on ne pouvait observer aucune amorce de piqûres sur un échantillon soumis au potentiel +700 mV/ECS, pendant 20 h, contrairement à ce qui se passe avec un alliage industriel de même type.

Cette étude montre donc que l'acier inoxydable 18-10 bas carbone est sensible à la corrosion par piqûres dans la solution Na_2SO_4 M, lorsque son potentiel est fixé dans le domaine passif. Les piqûres prennent naissance au niveau des inclusions contenues dans la matrice et plus particulièrement celles riches en manganèse et vraisemblablement en soufre, dans un domaine de potentiels où peuvent être prises en considération d'une part la réaction d'oxydation du fer bivalent, d'autre part l'adsorption des ions sulfate. Dans une étude ultérieure nous tenterons de préciser laquelle de ces deux hypothèses doit être retenue.

(*) Reçu le 12 septembre 1979, acceptée le 17 septembre 1979.

[1] G. Herbsleb et W. Schwenk, *Werkstoffe und Korr.*, 17, 1966, p. 745.
[2] A. B. Iszermans et A. J. van der Krogt, *Corr. Sc.*, 8, 1968, p. 679.
[3] I. S. Mc. Collough et J. C. Scully, *Corr. Sc.*, 9, 1969, p. 707.
[4] J. L. Crolet, L. Seraphin et R. Tricot, *Mem. Sc. Rev. Met*, 11, 1977, p. 647.
[5] G. Okamoto et T. Shibata, *Corr. Sc.*, 10, 1970, p. 371.
[6] Z. Szklarska-Smialowska. Corrosion, 28, 1972, p. 388.
[7] M. Janik-Czachor, A. Szummer et Z. Szklarska-Smialowska, *Brit. Corr. J.*, 7, 1972, p. 190.
[8] G. Wranglen, *Localized corrosion*, R. W. Staehle, B. F. Brown J. Kruger, A. Agraval, éd. Nace, Houston, 1974, p. 240.

Laboratoire de Corrosion, C.N.R.S., L.A. 216,
École nationale supérieure de Chimie de Paris,
11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05.

CHIMIE DU SOLIDE. — *Étude magnétique de molybdates doubles d'éléments alcalins et de métaux de transition.* Note (*) de **Catherine Gicquel-Mayer, Michel Mayer** et **Guy Perez,** transmise par Paul Hagenmuller.

Les susceptibilités magnétiques de molybdates doubles sont mesurées entre 90 et 800 K. Ces derniers renferment un ion alcalin et un ion métallique possédant des électrons célibataires. Leur comportement est paramagnétique. Les valeurs observées de leurs moments magnétiques sont en accord avec celles calculées dans l'hypothèse du moment orbital bloqué.

The magnetic susceptibilities of several double molybdates were measured between 90 and 800 K. These compounds contain an alkaline ion and a metal ion having unpaired electrons. They present a paramagnetic behaviour. The observed values of their magnetic moments agree with the theoretical "spin-only" values.

L'étude de molybdates doubles d'éléments alcalins (Li, Na, K) et de zinc ([1], [2], [3]) met en évidence plusieurs types structuraux. Des substitutions portant sur les sites occupés par les ions Zn^{2+} ont permis de caractériser des phases isotypes de ces derniers ou des structures nouvelles ([4], [5], [6]).

Les phases $Li_3Fe(MoO_4)_3$ et $Li_2Ni_2(MoO_4)_3$ cristallisent avec le groupe d'espace P *n m a*. La solution solide de composition $Na_{2,4}Ni_{0,8}(MoO_4)_2$ a une symétrie monoclinique (groupe C 2/*c*) et le composé $K_2Ni(MoO_4)_2$ une symétrie orthorhombique (groupe C m c a). Des sites cristallographiques sont occupés soit en totalité par un ion alcalin, soit partagés entre l'alcalin et l'ion métallique di ou trivalent. Ces derniers sont porteurs de moments magnétiques.

Les susceptibilités magnétiques de ces molybdates ont été mesurées par la méthode de Faraday sous un champ pouvant varier de 0 à 13 kGs pour des températures croissant de 90 à 800 K. L'étalonnage de l'appareil a été réalisé avec plusieurs sels paramagnétiques et plus particulièrement le composé $HgCo(SCN)_4$ servant de référence [7].

Le comportement magnétique du molybdate de fer $Fe_2^{III}(MoO_4)_3$ utilisé comme produit de départ a été préalablement étudié; les résultats sont regroupés dans le tableau.

TABLEAU

	θ_{exp} (K)	C_M (exp.)	C_M (exp.)	C_M (th.)	μ_{eff} (μ_B) (exp.)	μ_{eff} (μ_B) (exp.)
$Fe_2(MoO_4)_3$......	− 84	3,47	3,38 à 4,35	4,38	5,27	5,2 à 5,9
$Li_3Fe(MoO_4)_3$....	− 47	3,94	3,38 à 4,35	4,38	5,61	5,2 à 5,9
$Li_2Ni_2(MoO_4)_3$....	− 92	1,67	1,05 à 1,44	1	3,65	2,9 à 3,4
$Na_{2,4}Ni_{0,8}(MoO_4)_2$.	− 110	1,34	1,05 à 1,44	1	3,27	2,9 à 3,4
$K_2Ni(MoO_4)_2$.....	− 69	1,15	1,05 à 1,44	1	3,03	2,9 à 3,4

Les variations de la susceptibilité magnétique réciproque en fonction de la température sont portées sur les figures 1 et 2. Les droites d'équation $\chi^{-1} = (T - \theta) C^{-1}$ sont calculées par une méthode de moindres carrés; leurs coefficients de corrélation avec les valeurs expérimentales corrigées du diamagnétisme montrent un très bon accord. Le programme informatique rédigé au laboratoire, permet l'accès à une table traçante et console de visualisation.

Nous avons vérifié que les susceptibilités de ces phases étaient indépendantes du champ avec des écarts relatifs inférieurs à 2 % dans tout le domaine étudié.

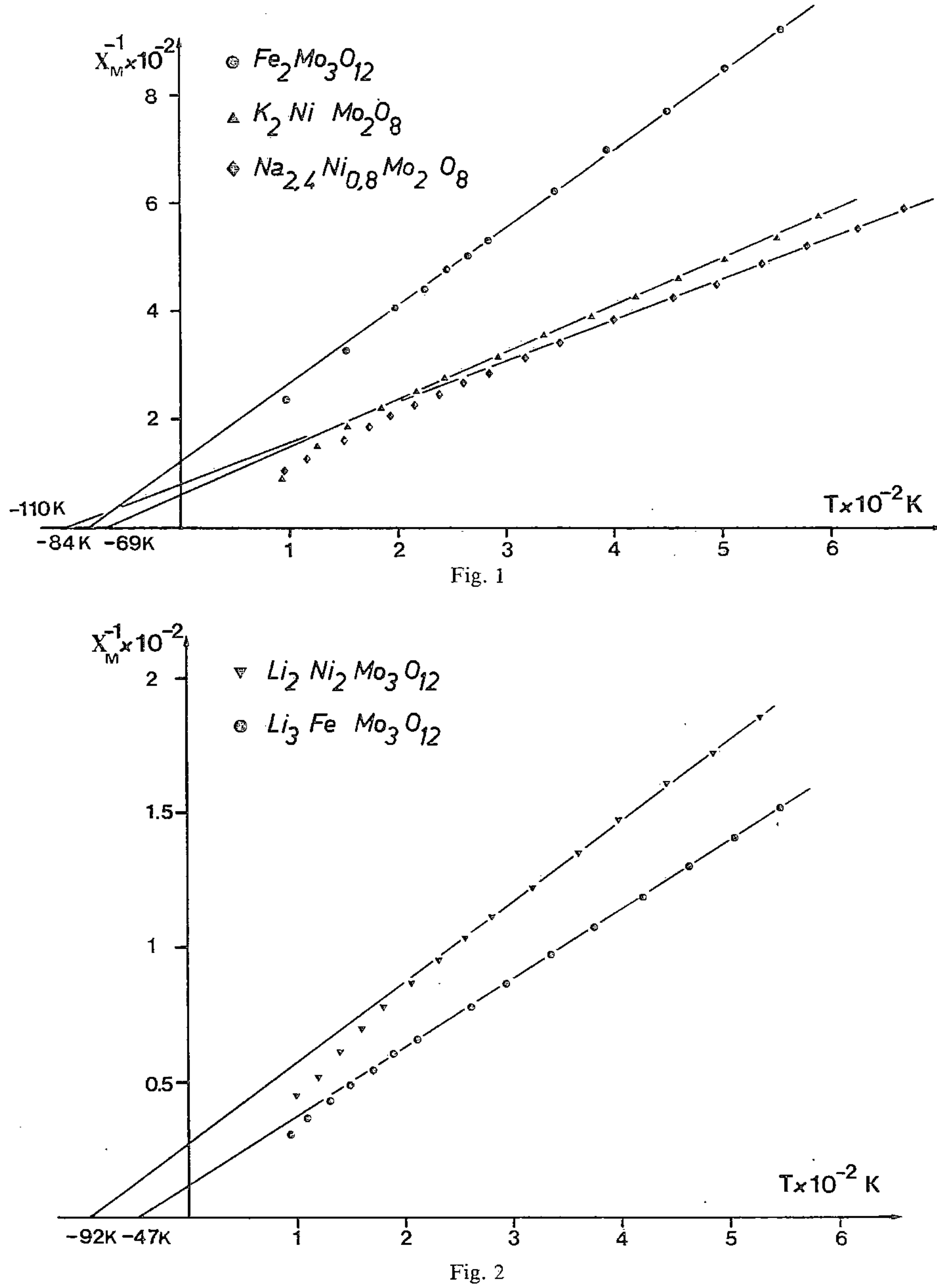


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 1 et 2. — Variation de la susceptibilité magnétique réciproque en fonction de la température.

Les valeurs des constantes de Curie et des moments magnétiques déduites des mesures sont regroupées au tableau. Les valeurs calculées dans l'hypothèse du moment orbital bloqué sont en bonne concordance avec les valeurs généralement admises. Nous avons négligé les corrections de paramagnétisme constant de type van Vleck dans le cas de Ni^{2+}.

Pour le molybdate $Li_2Ni_2(MoO_4)_3$, on observe une valeur trop élevée de la constante de Curie qui dépasse l'accroissement normal de moment effectif dû au couplage spin-orbite du second ordre du terme $^3A_{2g}$ ($\mu_{eff} = \mu_{eff}$ s.o. $(1-(4\lambda_0/10\,D_q)$, où λ_0 est la

constante de couplage spin-orbite (négative dans le cas de Ni^{2+}) et D_q le paramètre classique de champ cristallin. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la présence d'un léger excès d'ions Ni^{2+}. En effet, on peut envisager l'existence d'une solution solide de formule Li $(Li_{1-2x}Ni_{2+x}\square_x)(MoO_4)_3$, analogue à celle que des auteurs antérieurs [3] ont signalée pour d'autres molybdates doubles. De plus, il est délicat d'isoler les cristaux de cette phase au sein du système ternaire Li_2O-NiO-MoO_3.

Nos travaux se poursuivent sur des séries de molybdates doubles en vue d'une étude comparative.

(*) Remise le 17 septembre 1979.

[1] S. LAUNAY, C. GICQUEL et R. BOUAZIZ, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 891.
[2] C. GICQUEL, M. MAYER, G. PEREZ et R. BOUAZIZ, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 265.
[3] V. A. EFREMOV, Y. A. VELIKODNYI et V. K. TRUNOV, *Kristallografiya*, 20, 1975, p. 287.
[4] R. F. KLEVTSOVA et S. A. MAGARILL, *Kristallografiya*, 15, (4), 1970, p. 710.
[5] R. F. KLEVTSOVA et P. V. KLEVTSOV, *Kristallografiya*, 23, (2), 1978, p. 143.
[6] M. OZIMA, S. SATO et T. ZOLTAI, *Acta Cryst.*, B 33, 1977, p. 2175.
[7] H. St RADE, *J. Phys. Chem.*, 77, (3), 1973, p. 424.

Laboratoire de Chimie minérale et structurale,
Université de Rouen,
6, boulevard de Broglie, 76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Sur de nouveaux pyrophosphates acides de rubidium et de césium.* Note (*) de **André Larbot, Alain Norbert** et **Louis Cot**, transmise par Paul Hagenmuller.

Trois nouveaux pyrophosphates acides ont été isolés : $M_2H_2P_2O_7$ (M=Rb ou Cs) et $CsH_3P_2O_7$, H_2O. Leurs paramètres ont été précisés. Ils ne sont pas isotypes des sels homologues alcalins.

Three new acid pyrophosphates have been isolated: $M_2H_2P_2O_7$ (M=Rb or Cs) and $CsH_3P_2O_7$, H_2O. Their cell parameters have been determined.

Les sels contenant les anions complexes PO_4/P_2O_7 font l'objet d'une étude systématique. Ces composés sont du type $M_xH_{10-x}(PO_4)_2P_2O_7$, M=K avec $x=2$, 4, 6 ou 8 ([1], [2]) ou M=Na avec $x=2$ [3] et $M_xH_{7-x}PO_4P_2O_7$, $M=NH_4$ avec $x=2$ ([4], [5]) ou M=K avec $x=2$ ou 5([6], [7]).

Cette étude a conduit à la caractérisation de pyrophosphates de rubidium et de césium de formule $M_xH_{4-x}P_2O_7$. $y H_2O$. Trois sels ont été isolés : $Rb_2H_2P_2O_7$, $Cs_2H_2P_2O_7$ et $CsH_3P_2O_7$, H_2O. Ceux de potassium, $K_xH_{4-x}P_2O_7$, $y H_2O$ avec $x=3$ ou 4 et $y=3$ puis $x=2$ avec $y=1/2$, ont fait l'objet de publications antérieures ([8], [9]).

Ces sels se préparent par évaporation vers 25 ± 2°C (sous vide en présence d'anhydride phosphorique) des solutions aqueuses contenant les quantités stoechiométriques d'acide pyrophosphorique et de carbonate de rubidium ou de césium.

$Cs_2H_2P_2O_7$ peut aussi être préparé par chauffe, entre 195 et 205°C, de l'orthophosphate monocésique CsH_2PO_4. Une préparation identique ne peut être envisagée pour $Rb_2H_2P_2O_7$; partant de RbH_2PO_4, nous obtenons uniquement le métaphosphate $RbPO_3$.

Les compositions ont été contrôlées par dosage acidimétrique.

$Rb_2H_2P_2O_7$ et $Cs_2H_2P_2O_7$ cristallisent sous forme anhydre. Le sel monocésique est monohydraté : $CsH_3P_2O_7$, H_2O. Il devient anhydre vers 70°C par chauffe lente. Porté rapidement à 80°C, l'ion $P_2O_7^{4-}$ subit un réarrangement et le sel se transforme en orthophosphate hémicésique selon la réaction

$$CsH_3P_2O_7, H_2O \rightarrow CsH_5(PO_4)_2.$$

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE. — L'étude radiocristallographique de chacun de ces sels a été effectuée à l'aide de diverses techniques de diffraction X sur monocristal (chambre de Weissemberg, rétigraphe de Rimsky). Les diagrammes Debye-Scherrer ont été enregistrés au goniomètre à compteur avec une reproductivité des pics de diffraction de 1/100° d'angle θ de Bragg d'un diagramme à l'autre.

Les cristaux de $Rb_2H_2P_2O_7$ ont la forme d'aiguilles allongées suivant l'axe cristallographique **b**.

Ce sel cristallise dans le système orthorhombique, groupe spatial $Pna2_1$ avec les conditions d'existence suivantes : pour $(0, k, l)$: $k+l=2n$ et pour $(h, 0, l)$: $h=2n$.

Les paramètres déterminés par la méthode du cristal tournant et sur les rétigrammes ont été affinés par calcul sur ordinateur à partir des enregistrements des diagrammes Debye-Scherrer.

Le dernier cycle de calcul portant sur 30 raies indexées sans ambiguïté conduit aux valeurs affinées des paramètres :

$$a = 19{,}546 \pm 0{,}004\ \text{Å},$$
$$b = 10{,}534 \pm 0{,}003\ \text{Å},$$
$$c = 7{,}784 \pm 0{,}003\ \text{Å},$$
$$V = 1\,602{,}93\ \text{Å}.$$

La masse volumique mesurée à 25°C sur une poudre immergée dans le benzène à l'aide d'un pycnomètre est $\rho_m = 2{,}87 \pm 0{,}01\ g/cm^3$. Le nombre de motifs par maille est égal à 8. La masse volumique calculée est $\rho_c = 2{,}878\ g/cm^3$.

Le coefficient de reliabilité entre les valeurs des distances réticulaires calculées (*dc*) et mesurées (*dm*) :

$$R = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{dm_i - dc_i}{dc_i} \right)$$

est égal à 0,000 45.

Les cristaux de $CsH_3P_2O_7$, H_2O ont la forme de bâtonnets poussant suivant l'axe **c**.

Ce pyrophosphate cristallise dans le système triclinique, groupe spatial P 1 ou P $\bar{1}$.

Le dernier cycle de calcul de l'affinement des paramètres porte sur 25 raies et conduit aux valeurs suivantes des paramètres

$$a = 8{,}142 \pm 0{,}003\ \text{Å}, \qquad \alpha = 89{,}03 \pm 0{,}02°,$$
$$b = 6{,}883 \pm 0{,}003\ \text{Å}, \qquad \beta = 104{,}73 \pm 0{,}02°,$$
$$c = 7{,}765 \pm 0{,}003\ \text{Å}, \qquad \gamma = 110{,}86 \pm 0{,}02°,$$
$$V = 391{,}98\ \text{Å}^3.$$

La masse volumique mesurée à 30°C par pycnométrie dans le benzène est $\rho_m = 2{,}77 \pm 0{,}01\ g/cm^3$. Le nombre de motifs par maille est Z = 2. La masse volumique calculée est $\rho_c = 2{,}777\ g/cm^3$. Le coefficient de reliabilité est = 0,000 39.

$Cs_2H_2P_2O_7$, dont les cristaux ont la forme de plaquettes allongées poussant suivant l'axe **c**, cristallise dans le système monoclinique avec le groupe spatial C*c* ou C2/*c*.

Le dernier cycle d'affinement portait sur 28 raies. Les valeurs affinées des paramètres sont les suivantes :

$$a = 7{,}967 \pm 0{,}003\ \text{Å}, \qquad \beta = 90{,}00 \pm 0{,}01°,$$
$$b = 9{,}055 \pm 0{,}003\ \text{Å}, \qquad V = 822{,}67\ \text{Å}^3,$$
$$c = 11{,}404 \pm 0{,}003\ \text{Å}.$$

Par pycnométrie dans le benzène à 30°C nous avons mesuré la valeur de la masse volumique : $\rho_m = 3{,}48 \pm 0{,}01\ g/cm^3$, ce qui conduit à Z = 4. La masse volumique calculée est $\rho_c = 3{,}568\ g/cm^3$.

Le coefficient de reliabilité R est égal à 0,000 37.

Ce travail se poursuit par l'étude des sels à anion complexe PO_4/P_2O_7 de rubidium et de césium, ceux de sodium [3], de potassium ([1], [2], [6] et [7]) et d'ammonium ([4], [5]) ayant déjà été isolés au laboratoire.

(*) Remise le 1er octobre 1979.

[1] G. BRUN, *Rev. Chim. min.*, 4, 1967, p. 839.
[2] A. NORBERT, M. MAURIN, D. ANDRÉ et A. LARBOT, *Bull. Soc. fr. Min. Crist.*, 93, 1970, p. 579.
[3] A. NORBERT et M. JOUCLA, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1237.
[4] A. NORBERT et M. JOUCLA, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 243.
[5] A. NORBERT, A. LARBOT et M. MAURIN, *Bull. Soc. fr. Min. Crist.*, 98, 1975, p. 191.
[6] A. NORBERT, A. LARBOT et M. MAURIN, *Bull. Soc. fr. Min. Crist.*, 98, 1975, p. 258.
[7] C. MORIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1734.
[8] A. NORBERT, M. MAURIN et A. LARBOT, *Bull. Soc. fr. Min. Crist.*, 95, 1972, p. 401.
[9] A. NORBERT, M. MAURIN et A. LARBOT, *Bull. Soc. fr. Min. Crist.*, 95, 1972, p. 614.

Laboratoire de Chimie minérale appliquée,
Chimie des Matériaux, Équipe de l'E.R.A. n° 314;
École nationale supérieure de Chimie,
8, *rue de l'École normale,* 34075 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE THÉORIQUE. — *Calcul du facteur de corrélation g de Kirkwood, à partir d'un modèle de cavité et en tenant compte des interactions dipôle-dipôle et dipôle-quadrupôle.* Note (*) de **Constantino Grosse, Jean-Louis Greffe** et **Jean Barriol**, correspondant de l'Académie.

Les auteurs rectifient une approximation inexacte dans une expression donnée précédemment de la contribution des interactions dipôle-dipôle au facteur g de Kirkwood. Ils complètent ce calcul en indiquant la contribution à ce même facteur des interactions dipôle-quadrupôle évaluée en utilisant le même modèle de cavité.

Authors calculated some years ago the contribution of the dipole-dipole interactions to the Kirkwood g factor. A too coarse approximation is revised. Moreover the calculation of the g factor is completed by the contribution of the dipole-quadrupole interactions. This contribution is estimated by the same cavity model.

Le facteur g de Kirkwood exprimant la corrélation entre l'orientation d'un dipôle permanent $\boldsymbol{\mu}_1$ et celle des dipôles $\boldsymbol{\mu}_i$ voisins, est défini par

(1) $$g = 1 + \sum_{i \neq 1} \frac{\langle \boldsymbol{\mu}_1 . \boldsymbol{\mu}_i \rangle}{\mu^2},$$

dans le cas d'une seule espèce polaire de moment μ.

Le calcul de g fait apparaître un terme du premier ordre lié à l'anisotropie moléculaire. Ce calcul [1] introduit le potentiel électrique du dipôle μ_1 à grande distance pour lequel on utilisait dans le précédent article [relation (21)] l'expression valable dans le modèle de la cavité sphérique

(2) $$V_2 = \frac{\varepsilon_\infty + 2}{2\varepsilon + \varepsilon_\infty} \frac{\boldsymbol{\mu}_1 . \mathbf{r}}{4\pi\varepsilon_0 r^3}.$$

Nous avons reconnu le caractère injustifié de cette approximation car il est déjà nécessaire de tenir compte ici de l'anisotropie moléculaire, ce qui a pour effet de remplacer le facteur

$$(\varepsilon_\infty + 2)/(2\varepsilon + \varepsilon_\infty) \quad \text{par} \quad (1 - A_1 + A_1 \varepsilon_\infty)/[(1 - A_1)\varepsilon + A_1 \varepsilon_\infty],$$

où A_1 désigne le coefficient de champ dépolarisant suivant la direction du moment permanent. La suite du calcul demeure inchangée et conduit à la relation simple

(3) $$g - 1 = \frac{3\xi_1 (\varepsilon - \varepsilon_\infty)}{(2\varepsilon + 1)(\varepsilon_\infty + 2)},$$

où $\xi_1 = 3A_1 - 1$ définit le coefficient d'anisotropie de forme suivant la direction du moment permanent.

Cette relation peut encore être déduite d'une manière sensiblement plus directe. Le point de départ est toujours l'expression de la moyenne $\langle \boldsymbol{\mu}_1 . \boldsymbol{\mu}_i \rangle$ qui s'écrit en se limitant au premier terme de l'exponentielle de Boltzmann :

(4) $$\langle \boldsymbol{\mu}_1 . \boldsymbol{\mu}_i \rangle = \frac{1}{4\pi k T} \int (\boldsymbol{\mu}_1 . \boldsymbol{\mu}_i) \bar{\bar{u}}_{1,i} \, d\omega_i,$$

l'intégration étant étendue à toutes les orientations de $\boldsymbol{\mu}_i$.

Nous conservons la même expression de l'énergie d'interaction $\overline{\overline{u}}_{1,i}$ que dans le travail précédent, soit

$$\overline{\overline{u}}_{1,i} = -\frac{1}{2}[\boldsymbol{\mu}_1 . \langle \mathbf{E}_{i,1} \rangle_e + \boldsymbol{\mu}_i . \langle \mathbf{E}_{1,i} \rangle_e]. \tag{5}$$

Dans l'approximation de cavités sphériques, suffisante ici, nous avons

$$\overline{\overline{u}}_{1,i} = -\lambda \boldsymbol{\mu}_1 . \overline{\overline{\mathrm{T}}}_{1,i} . \boldsymbol{\mu}_i \qquad \text{avec} \quad \lambda = \frac{3\varepsilon(\varepsilon_\infty + 2)}{(2\varepsilon+1)(2\varepsilon+\varepsilon_\infty)}, \tag{6}$$

$\overline{\overline{\mathrm{T}}}_{1,i}$ désignant l'opérateur d'interaction dipolaire.

L'intégration de (4) est immédiate et nous obtenons :

$$\langle \boldsymbol{\mu}_1 . \boldsymbol{\mu}_i \rangle = \frac{\lambda \mu^4}{3k\mathrm{T}} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}(3\cos^2\theta - 1), \tag{7}$$

θ désignant l'angle de $\boldsymbol{\mu}_1$ et $\mathbf{r}_{1,i}$.

Le passage à g nécessite la somme sur toutes les molécules i qui peut être remplacée par une intégration dans l'hypothèse d'un diélectrique homogène entourant la cavité

$$\sum_{i \neq 1} \langle \boldsymbol{\mu}_1 . \boldsymbol{\mu}_i \rangle = \int \langle \boldsymbol{\mu}_1 . \boldsymbol{\mu}_i \rangle . \mathrm{N} r_i^2 \, dr_i, \tag{8}$$

d'où l'expression de g :

$$g - 1 = \frac{\mathrm{N}\lambda\mu^2}{12\pi\varepsilon_0 k\mathrm{T}} \int \frac{1}{r}(3\cos^2\theta - 1)\, dr\, d\omega. \tag{9}$$

L'intégration est étendue au volume compris entre la cavité moléculaire entourant 1, définie par le rayon vecteur ρ, et une sphère de rayon arbitrairement grand. La présence du facteur $(3\cos^2\theta - 1)$ entraîne la disparition du terme correspondant à la limite supérieure et il vient en définitive

$$g - 1 = \frac{\mathrm{N}\lambda\mu^2}{12\pi\varepsilon_0 k\mathrm{T}} \int (3\cos^2\theta - 1) \operatorname{Log} \rho \, d\omega. \tag{10}$$

L'intégrale représente au facteur numérique près $3/4\pi$ l'expression du coefficient d'anisotropie [2] ξ_1, d'où

$$g - 1 = \frac{\mathrm{N}\mu^2 \xi_1 \varepsilon(\varepsilon_\infty + 2)}{3\varepsilon_0 k\mathrm{T}(2\varepsilon+1)(2\varepsilon+\varepsilon_\infty)}. \tag{11}$$

Le facteur $N\mu^2/\varepsilon_0 k\mathrm{T}$ peut être évalué à partir de la relation de Onsager et on retrouve encore l'expression (3) de g.

Autres contributions au facteur g. — Nous laisserons de côté la contribution provenant des termes d'ordre plus élevé dans le développement de l'exponentielle de Boltzmann. Il s'agit d'un effet diélectrique non linéaire généralement négligeable ainsi que le montre un calcul un peu long mais sans difficulté de principe.

Par contre, la contribution des interactions quadrupôle-dipôle paraît susceptible de jouer un rôle non négligeable dans la corrélation entre les orientations de molécules voisines, donc dans l'expression de g. L'effet est d'autant plus à envisager que les molécules polaires doivent généralement ce caractère à la présence d'un groupement excentré par rapport au centre O de

la cavité moléculaire. Le système est équivalent à la superposition du dipôle ramené au centre O et d'une série de multipôles situés en ce même centre dont nous considérerons uniquement le premier, soit un quadrupôle.

Nous effectuons le calcul en considérant l'interaction entre le quadrupôle $\overline{\overline{\Theta}}$ de la molécule 1 et les dipôles $\boldsymbol{\mu}_i$ des molécules avoisinantes. L'énergie d'interaction [3] s'écrit :

$$\overline{\overline{u}}_{1,i} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0 r^7}[5(\boldsymbol{\mu}_i.\mathbf{r})(\mathbf{r}.\overline{\overline{\Theta}}_1.\mathbf{r}) - 2r^2(\boldsymbol{\mu}_i.\overline{\overline{\Theta}}_1.\mathbf{r})], \tag{12}$$

$\overline{\overline{\Theta}}_1$ désigne le tenseur quadrupolaire de 1 défini à partir de la distribution de charges $q_i(x_i, y_i, z_i)$ de la molécule par

$$\Theta_{x,x} = \frac{1}{2}\sum_i q_i(3x_i^2 - r_i^2); \qquad \Theta_{x,y} = \frac{3}{2}\sum_i q_i x_i y_i. \tag{13}$$

La présence d'un diélectrique enrobant les molécules 1 et i introduit un facteur de réduction λ' de l'énergie, que nous calculons par la même méthode que dans le cas de l'interaction entre deux dipôles. Le quadrupôle provenant de l'excentricité du dipôle est proportionnel au moment total de la molécule, soit

$$m_1 = \frac{\mu_1}{1 - f\alpha} = \frac{(2\varepsilon+1)(\varepsilon_\infty+2)}{3(2\varepsilon+\varepsilon_\infty)}\mu_1. \tag{14}$$

Le champ du quadrupôle dans le diélectrique dérive d'un quadrupôle apparent

$$\Theta' = \frac{5}{3\varepsilon+2}\Theta. \tag{15}$$

Finalement, le champ dans la cavité i se déduit du champ dans le diélectrique au même point en introduisant le facteur habituel de champ de cavité $3\varepsilon/(2\varepsilon+1)$, d'où l'expression de λ', produit de ces trois facteurs

$$\lambda' = \frac{5\varepsilon(\varepsilon_\infty+2)}{(3\varepsilon+2)(2\varepsilon+\varepsilon_\infty)}. \tag{16}$$

La moyenne $\langle \boldsymbol{\mu}_1 . \boldsymbol{\mu}_i \rangle$ est toujours donnée par (4) et l'intégration sur les orientations de $\boldsymbol{\mu}_i$ conduit à

$$\langle \boldsymbol{\mu}_1 . \boldsymbol{\mu}_i \rangle = \frac{\lambda'\mu^2}{3kT.4\pi\varepsilon_0 r^7}[5(\boldsymbol{\mu}_1.\mathbf{r})(\mathbf{r}.\overline{\overline{\Theta}}_1.\mathbf{r}) - 2r^2(\boldsymbol{\mu}_1.\overline{\overline{\Theta}}_1\mathbf{r})]. \tag{17}$$

Nous explicitons (17) en supposant que l'un des axes principaux de $\overline{\overline{\Theta}}_1$, soit O$z$, coïncide avec la direction du moment permanent μ_1 de la molécule, ce qui intervient notamment lorsque la molécule possède un axe binaire. Nous obtenons en introduisant les coordonnées sphériques θ, φ de $\mathbf{r}$ dans ce système

$$\langle \boldsymbol{\mu}_1 . \boldsymbol{\mu}_i \rangle = \frac{\lambda'\mu^3}{3kT.4\pi\varepsilon_0 r^4}[5(\Theta_{zz} - \Theta_{yy})\cos^2\theta + 5\Theta_{yy} - 2\Theta_{zz} + 5(\Theta_{xx} - \Theta_{yy})\sin^2\theta\cos^2\varphi]\cos\theta. \tag{18}$$

Une forme plus condensée est obtenue en introduisant deux des fonctions sphériques d'ordre trois, soit

$$(19)\qquad Y_3^{(0)}=\frac{1}{2}(5\cos^2\theta-3)\cos\theta;\qquad Y_3^{(2)}=\sin^2\theta\cos\theta\cos 2\varphi.$$

Il vient ainsi

$$(20)\qquad \langle \boldsymbol{\mu}_1 . \boldsymbol{\mu}_i \rangle=\frac{\lambda'\mu^3}{3\,k\mathrm{T}.4\pi\varepsilon_0 r^4}\left[3\,\Theta_{zz}\,Y_3^{(0)}+\frac{5}{2}(\Theta_{xx}-\Theta_{yy})\,Y_3^{(2)}\right].$$

La dernière étape du calcul de g consiste à effectuer la somme sur les différents voisins i de la molécule 1 considérée. De même que dans le traitement de l'interaction dipôle-dipôle, nous remplaçons cette somme discrète par une intégration dans l'espace environnant la molécule 1, avec la distribution de molécules : $\mathrm{N}\,d\tau=\mathrm{N}\,r^2\,dr$.

Notons le caractère encore plus contestable de cette approximation que dans le cas précédent. Les forces sont en effet à plus court rayon d'action, exigeant une analyse plus précise de la configuration des voisins immédiats de la molécule 1.

Ces réserves faites, la poursuite du calcul conduit à introduire les deux intégrales

$$(21)\qquad \int \frac{1}{r^2}\,Y_3^{(0)}\,dr\,d\omega;\qquad \int \frac{1}{r^2}\,Y_3^{(2)}\,dr\,d\omega.$$

L'intégration sur r porte sur le domaine compris entre la surface de 1 définie en coordonnées polaires par $\rho(\theta,\varphi)$ et une surface arbitrairement éloignée dont la contribution à l'intégrale tend vers zéro. Nous écrirons le résultat en adjoignant un facteur 2 pour tenir compte de la contribution équivalente des interactions du dipôle $\boldsymbol{\mu}_1$ et des quadrupôles i avoisinants :

$$(22)\qquad g-1=\frac{2\,\mathrm{N}\lambda'\mu}{3\,\varepsilon_0\,ak\mathrm{T}}\left[3\,\Theta_{zz}\,\zeta_{3,0}+\frac{5}{2}(\Theta_{xx}-\Theta_{yy})\,\zeta_{3,2}\right],$$

avec

$$(23)\qquad \zeta_{3,0}=\frac{a}{4\pi}\int\frac{1}{\rho}\,Y_3^{(0)}\,d\omega;\qquad \zeta_{3,2}=\frac{a}{4\pi}\int\frac{1}{\rho}\,Y_3^{(2)}\,d\omega.$$

L'introduction de a, rayon moyen de cavité de Onsager, dans les relations (22) et (23) permet de définir des coefficients $\zeta_{3,0}$, $\zeta_{3,2}$ de dimension nulle, jouant donc un rôle parallèle à celui du coefficient d'anisotropie de forme.

La relation définitive peut être mise sous une forme comparable à (11) en explicitant λ' par (16) et en utilisant la relation de Onsager :

$$(24)\qquad g-1=\frac{30\,(\varepsilon-\varepsilon_\infty)}{(3\,\varepsilon+2)(\varepsilon_\infty+2)}\left[3\,\frac{\Theta_{zz}}{a\mu}\,\zeta_{3,0}+\frac{5}{2}\,\frac{\Theta_{xx}-\Theta_{yy}}{a\mu}\,\zeta_{3,2}\right].$$

On voit ainsi que le quadrupôle porté par une molécule polaire doit contribuer au facteur g de Kirkwood, donc à la permittivité du milieu. Les coefficients de forme moléculaire $\zeta_{3,0}$, $\zeta_{3,2}$ sont nuls pour une molécule possédant le plan de symétrie xOy qui est d'ailleurs incompatible avec la présence d'un moment dirigé suivant Oz. La dénomination de *coefficients d'asymétrie moléculaire* peut de ce fait être proposée pour ces coefficients qui sont

aisément calculables lorsque la surface de la molécule est définie en prenant par exemple les sphères de van der Waals des atomes extérieurs.

(*) Remise le 24 septembre 1979.

[1] J.-L. GREFFE et J. BARRIOL, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 229.
[2] P. BONNET et J. BARRIOL, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 447.
[3] *Intermolecular Interactions from Diatomics to Biopolymers*, chap. III, Bernard PULLMAN, éd., John Wiley, 1978.

C. G. : *Instituto de Fisica, Faculdad de Ciensas Exactas y Tecnologia, Universidad Nacional de Tucumán, Tucumán, République d'Argentine;*
J. L. G. : *Laboratoire des Sciences du Génie chimique, C.N.R.S.-E.N.S.I.C.*, 1, *rue Grandville*, 54042 *Nancy Cedex;*
J. B. : *Laboratoire de Chimie théorique, E.R.A. n° 22 du C.N.R.S., Université de Nancy-I*, case officielle n° 140, 54037 *Nancy Cedex*.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Effet de solvant dans la substitution nucléophile du fluorure de méthyle par les ions hydroxyle et cyanure.* Note (*) de **Juan Bertrán, Daniel Rinaldi** et **Jean-Louis Rivail**, transmise par Jean Barriol.

Un modèle d'interaction électrostatique de l'effet de solvant donne une interprétation qualitative de l'inversion de l'ordre de réactivité des ions OH^- et CN^- en passant de la phase gazeuse à la phase liquide. Un accord quantitatif dans le cas des réactions dans l'eau nécessiterait une étude approfondie de l'état d'hydratation des réactifs.

An electrostatic model of the solvent effect gives a qualitative interpretation of the inversion of the order of reactivity of OH^- and CN^- ions when passing from the gas to the liquid phase. A quantitative agreement for reactions in aqueous solutions would need a detailed study of the hydration state of the reagents.

Les réactions de substitution nucléophile (ou d'inversion de Walden) du type

(1) $$X^- + CH_3Y \rightarrow XCH_3 + Y^-$$

sont connues pour être beaucoup plus rapides en phase gazeuse qu'en solution ([1], [2]). Des calculs élaborés de chimie quantique effectués sur le complexe intermédiaire $(XCH_3Y)^-$ isolé ([3], [4]) ont confirmé l'existence d'une faible barrière de potentiel de l'ordre de quelques kilocalories par mole pour la réaction en phase gazeuse. En revanche, les seules tentatives pour rendre compte de l'effet de solvant, effectuées sur des réactifs et un complexe intermédiaire symétrique ($X = Y = F$) solvatés avec un nombre variable de molécules d'eau ([5], [6]), ont conduit à des résultats décevants et dépendant fortement du nombre de molécules solvatantes.

Nous nous proposons de nous intéresser à l'effet électrostatique de solvant à l'aide d'une méthode de calcul de champ moléculaire autocohérent qui inclut l'énergie électrostatique de solvatation de chaque molécule supposée contenue dans une cavité sphérique entourée d'un milieu continu et dont le principe a été publié par ailleurs [7]. Dans ce modèle, le seul paramètre autre que la constante diélectrique ε du milieu est le rayon de la cavité. Dans le cas de molécules non chargées, et en se limitant aux interactions dipolaires, Onsager [8] a proposé de choisir une cavité dont le volume est égal au volume moléculaire, et ce choix est généralement étendu au cas des multipoles d'ordre supérieur. Les espèces chargées, ainsi que certaines associations moléculaires non isolables, ne permettent pas de mesures directes de ce volume, mais Barriol [9] a fait remarquer que la relation de Clausius-Mossotti, qui est généralement bien vérifiée, fait apparaître une proportionnalité entre le volume moléculaire et la polarisabilité électronique. Cette remarque permet de définir un volume moléculaire dans la mesure où l'on dispose d'une méthode théorique pour calculer les polarisabilités.

Nous avons choisi de nous intéresser à la réaction du fluorure de méthyle, qui est la molécule de référence dans la plupart des études théoriques portant sur cette réaction, avec les ions hydroxyle OH^- et cyanure CN^-. Ces derniers ont été choisis du fait de leur réactivité très différente en phase gazeuse et particulièrement élevée dans le cas de l'ion hydroxyle [2] et d'un ordre de réactivité inversé en phase liquide [10].

MÉTHODE DE CALCUL. — Les calculs ont été effectués à l'aide de la méthode CNDO/2 [11] qui présente, outre un volume de calculs très réduit, l'avantage de conduire à des distributions électroniques très réalistes et donc à une bonne estimation des interactions électrostatiques. Elle présente en revanche l'inconvénient de sous-estimer

considérablement l'énergie du complexe intermédiaire qui apparaît plus stable que les deux réactifs isolés. Ce défaut qui interdit tout calcul complet de barrière de potentiel, a été mis à profit pour définir avec précision les géométries des complexes intermédiaires à l'aide d'un algorithme de recherche automatique de la configuration nucléaire correspondant à un minimum d'énergie [12]. Les polarisabilités ont été calculées à l'aide d'une méthode variationnelle [13] qui, dans l'approximation CNDO/2, conduit à d'assez bonnes valeurs de ces grandeurs [14]. Cependant, afin d'éviter les erreurs systématiques introduites par cette méthode, les volumes moléculaires des ions OH^- et CN^- ont été déterminés à partir de la valeur expérimentale du volume des molécules H_2O et HCN à la température ordinaire, corrigé du rapport des polarisabilités calculées pour l'ion et la molécule correspondante. Le volume du complexe intermédiaire est calculé à partir de la somme des volumes des réactifs corrigés par le rapport de la polarisabilité du complexe à la somme des polarisabilités des réactifs. Les rayons des cavités utilisées dans les calculs sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

Rayons de cavités (unités 10^{-10} m)

CH_3F	OH^-	CN^-	$HOCH_3F^-$	$NCCH_3F^-$
2,857	1,758	2,660	3,259	3,682

RÉSULTATS ET DISCUSSION. — Le tableau II indique les valeurs des paramètres géométriques des deux complexes intermédiaires au minimum d'énergie dans le vide et dans un milieu de constante diélectrique voisine de celle de l'eau (78). On constate que la symétrie C_{3v} n'est pas modifiée et que l'inversion de configuration, qui n'est pas encore réalisée dans le cas de OH^-, s'est déjà produite dans le cas de CN^-. Le solvant accentue cet effet tout en allongeant la molécule selon l'axe C_3.

TABLEAU II

Paramètres géométriques des complexes intermédiaires (unités 10^{-10} m et degrés)

	$F-CH_3-OH^-$					$F-CH_3-CN^-$				
	R_{F-C}	R_{C-H}	R_{C-O}	R_{O-H}	$\widehat{OCH}$	R_{F-C}	R_{C-H}	R_{C-C}	R_{C-N}	$\widehat{CCH}$
ε = 1...	1,4279	1,1529	1,4690	1,0393	90,288	1,4411	1,1778	1,4686	1,1984	89,447
ε = 78..	1,4287	1,1505	1,4756	1,0425	90,520	1,4513	1,1733	1,4735	1,2014	89,339

L'analyse de population électronique (tableau III) révèle que la charge négative est essentiellement localisée sur l'atome de fluor et sur l'autre substituant. Cet effet est également amplifié en présence du solvant, ce qui, avec l'allongement du complexe,

TABLEAU III

Charges nettes dans les complexes intermédiaires

	$F-CH_3-OH^-$			$F-CH_3-CN^-$		
	Q(F)	Q(CH_3)	Q(OH)	Q(F)	Q(CH_3)	Q(CN)
ε = 1.............	−0,4640	+0,0640	−0,5990	−0,4725	−0,1344	−0,3931
ε = 78............	−0,4658	+0,0827	−0,6169	−0,4907	−0,1009	−0,4085

conduit à une importante augmentation du moment quadrupolaire et de l'énergie de solvatation correspondante.

Le tableau IV donne la variation ΔE_S de la différence d'énergie entre l'état de transition et les deux réactifs séparés, lorsque l'on passe de la molécule isolée à la solution. Cette grandeur constitue une estimation de l'augmentation de la barrière de potentiel en phase liquide. Cette augmentation est beaucoup plus forte dans le cas de l'ion OH^- que dans l'autre.

TABLEAU IV

(unités kilocalories par mole)

Réaction	ΔE_v	Énergie d'activation expérimentale en phase gazeuse [1]	Énergie d'activation estimée dans l'eau	Énergie d'activation expérimentale dans l'eau [15]
$FCH_3 + OH^-$	43,0	2,7	45,7	21,6
$FCH_3 + CN^-$	12,7	17	29,7	—

Ce tableau contient également la valeur expérimentale de l'énergie d'activation en phase gazeuse, assimilée en première approximation à la hauteur de la barrière de potentiel, ainsi que la somme de cette quantité et de l'effet de solvant calculé. On constate que les barrières de potentiel estimées en phase liquide sont dans un ordre inversé par rapport à la phase gazeuse, en accord qualitatif avec l'expérience. La comparaison avec la seule donnée expérimentale quantitative disponible montre cependant que notre évaluation de l'effet de solvant est exagérée.

Une rapide estimation de l'énergie de dispersion ainsi que de l'énergie nécessaire à la création des cavités, à l'aide de la relation proposée par Sinanoğlu [16] montre que ces quantités ne sont pas susceptibles de modifier de façon importante les résultats précédents en passant de la phase gazeuse à la phase liquide.

En revanche, si l'on évalue les énergies de solvatation en négligeant les termes autres que celui de Born, l'effet de solvant sur la barrière se calcule simplement par la relation

(2) $$\Delta E_S = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon}\left(\frac{1}{r_r} - \frac{1}{r_c}\right),$$

où r_r et r_c représentent les rayons de cavité du réactif ionique et du complexe intermédiaire. On obtient 43 kcal/mole dans le cas de la réaction avec OH^- et 11,3 kcal/mole dans celui de CN^-. Ces valeurs montrent que l'essentiel de l'effet est dû à l'effet de charge qui est indépendant de la qualité de la fonction d'onde. Cette remarque prouve que les rayons de cavité jouent, dans ce modèle, le rôle prépondérant. Un meilleur accord ne peut être obtenu en modifiant la cavité du complexe seule car la diminution qui serait nécessaire dépasse les limites du raisonnable. En revanche, il est vraisemblable que l'erreur essentielle provienne d'un choix de cavité du réactif trop petit, dû au fait qu'en phase aqueuse les ions OH^- et CN^- se présentent sous la forme d'hydrates très stables [17] dont le volume moléculaire est notablement plus gros que celui utilisé dans ces calculs.

(*) Remise le 24 septembre 1979.

[1] K. TANAKA, G. I. MACKAY, J. D. PAYZANT et D. K. BOHME, *J. Can. Chim.*, 54, 1976, p. 1643.
[2] W. N. OLMSTEAD et J. I. BRAUMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 1977, p. 4216.
[3] A. DEDIEU et A. VEILLARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 6730.
[4] R. F. BADER, A. J. DUKE et R. R. MESSER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 7715.
[5] P. CREMASCHI, A. GAMBA et M. SIMONETTA, *Theor. Chim. Acta*, 25, 1972, p. 237.
[6] V. FORRERO, J. BERTRÁN et J. O. FERNANDEZ-ALONSO, in *Progress in Theoretical Organic Chemistry*, I. G. CSIZMADIA, éd., Elsevier, Amsterdam, 1977, p. 310.
[7] J. L. RIVAIL et D. RINALDI, *Chem. Phys.*, 18, 1976, p. 233.
[8] L. ONSAGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 1486.
[9] J. BARRIOL et A. WEISBECKER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2831.
[10] R. G. PEARSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3533; G. KLOPMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 223.
[11] J. A. POPLE et A. SEGAL, *J. Chem. Phys. Suppl.*, 43, 1965, p. 129.
[12] D. RINALDI, *Comput. and Chem.*, 1, 1976, p. 109.
[13] J. BARRIOL et J. REGNIER, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 142.
[14] D. RINALDI et J. L. RIVAIL, *Theor. Chim. Acta*, 32, 1974, p. 243.
[15] R. H. BATHGATE et E. A. MOELWYN-HUGHES, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 2642.
[16] T. HALICIOGLU et O. SINANOĞLU, *Ann. N.Y. Acad. Sc.*, 158, 1969, p. 308.
[17] F. SANZ et J. BERTRÁN, *Gaz. Chim. Ital.*, 108, 1978, p. 153.

Laboratoire de Chimie théorique,
E.R.A. n° 22 du C.N.R.S., Université de Nancy-I,
Case officielle n° 140, 54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Complexes mixtes de l'ion cuivrique avec les acides nitroso-5 barbituriques*. Note (*) de **Yves Vandewalle** et **Jacques Nicole**, présentée par Gaston Charlot.

Les travaux entrepris et publiés précédemment sur les complexes entre les ions cuivriques et les acides violuriques substitués ou non en position 1 ou 3 nous ont conduits à entreprendre l'étude de la formation de complexes mixtes du type CuAB. A force ionique constante ($NaNO_3$ 0,5 M) et à la température de 25°C, un seul complexe existe, en général plus stable que les complexes parents CuA_2 et CuB_2. Le complexe Cu^{2+}, acide violurique, acide diméthyl-1.3 violurique, fait exception à cette règle.

Such studies as were made and published previously about complexes appearing with cupric ions and violuric acids (whether the latter are substituted or not in 1 or 3 position) led us to undertake the study of the formation of type CuAB mixed complexes. With constant ionic strength ($NaNO_3$ 0,5 M) and at a temperature of 25°C, one complex appears, more stable than CuA_2 and CuB_2 related complexes. The Cu^{2+} complex formed out of violuric acid, 1,3-dimethyl violuric acid, is an exception.

Les études antérieures ([1] à [5]) font uniquement mention des propriétés complexantes des acides violuriques vis-à-vis des ions cuivriques, c'est-à-dire la formation de deux complexes CuA^+ et CuA_2 quel que soit le coordinat considéré. Il nous a semblé intéressant d'étudier la formation de complexes mixtes entre Cu^{2+} et les acides violuriques pris deux par deux, selon la réaction générale :

$$CuA_2 + CuB_2 \rightleftarrows 2\,CuAB.$$

Les coordinats sont l'acide violurique (acide nitroso-5 barbiturique), l'acide monométhylviolurique et l'acide diméthyl-1.3 violurique dont les propriétés complexantes respectives avec les ions Cu^{2+} ont été publiés ([6] et [7]).

Après étalonnage des électrodes en milieu $NaNO_3$ 0,5 M, la pHmétrie nous a servi de technique de mesure pour déterminer les constantes de stabilité de ces complexes mixtes CuAB.

Symboles utilisés. — En définissant les coordinats sous la forme AH_J et $BH_{J'}$ (J et J' variant de 1 à 3), nous avons :

K_{1j0}, constante de stabilité du complexe $M(H_{J-1}A)_j$ selon la réaction

$$M(H_{J-1}A)_{j-1} + H_{J-1}A \rightleftarrows M(H_{J-1}A)_j;$$

K_{10k}, constante de stabilité du complexe $M(H_{J'-1}B)_k$ selon la réaction

$$M(H_{J'-1}B)_{k-1} + H_{J'-1}B \rightleftarrows M(H_{J'-1}B)_k.$$

Dans notre cas présent, j et k peuvent prendre valeurs 1 et 2.

K^A_{111}, constante de stabilité du complexe mixte $M(H_{J-1}A)(H_{J'-1}B)$ relative à A, selon la réaction

$$M(H_{J-1}A) + H_{J'-1}B \rightleftarrows M(H_{J-1}A)(H_{J'-1}B);$$

K^B_{111}, constante de stabilité du complexe mixte relative à B selon la réaction

$$M(H_{J'-1}B) + H_{J-1}A \rightleftarrows M(H_{J-1}A)(H_{J'-1}B);$$

$K^*_{A,j}$, constante mixte d'acidité successive relative à A, selon la réaction

$$H_{J-j}A + H^+ \rightleftarrows H_{J-j+1}A;$$

$K^*_{B,j}$, constante mixte d'acidité successive relative à B, de la réaction

$$H_{J'-j}B + H^+ \rightleftarrows H_{J'-j+1}B;$$

K_r, constante du complexe mixte de la réaction

$$M(H_{J-1}A)_2 + M(H_{J'-1}B)_2 \rightleftarrows 2\,M(H_{J-1}A)(H_{J'-1}B).$$

Le problème se réduit à la résolution d'un système de quatre équations non linéaires à quatre inconnues. Nous avons utilisé une méthode de calcul par approximations successives (méthode de Newton) qui permet de se ramener à un système linéaire traité sur ordinateur.

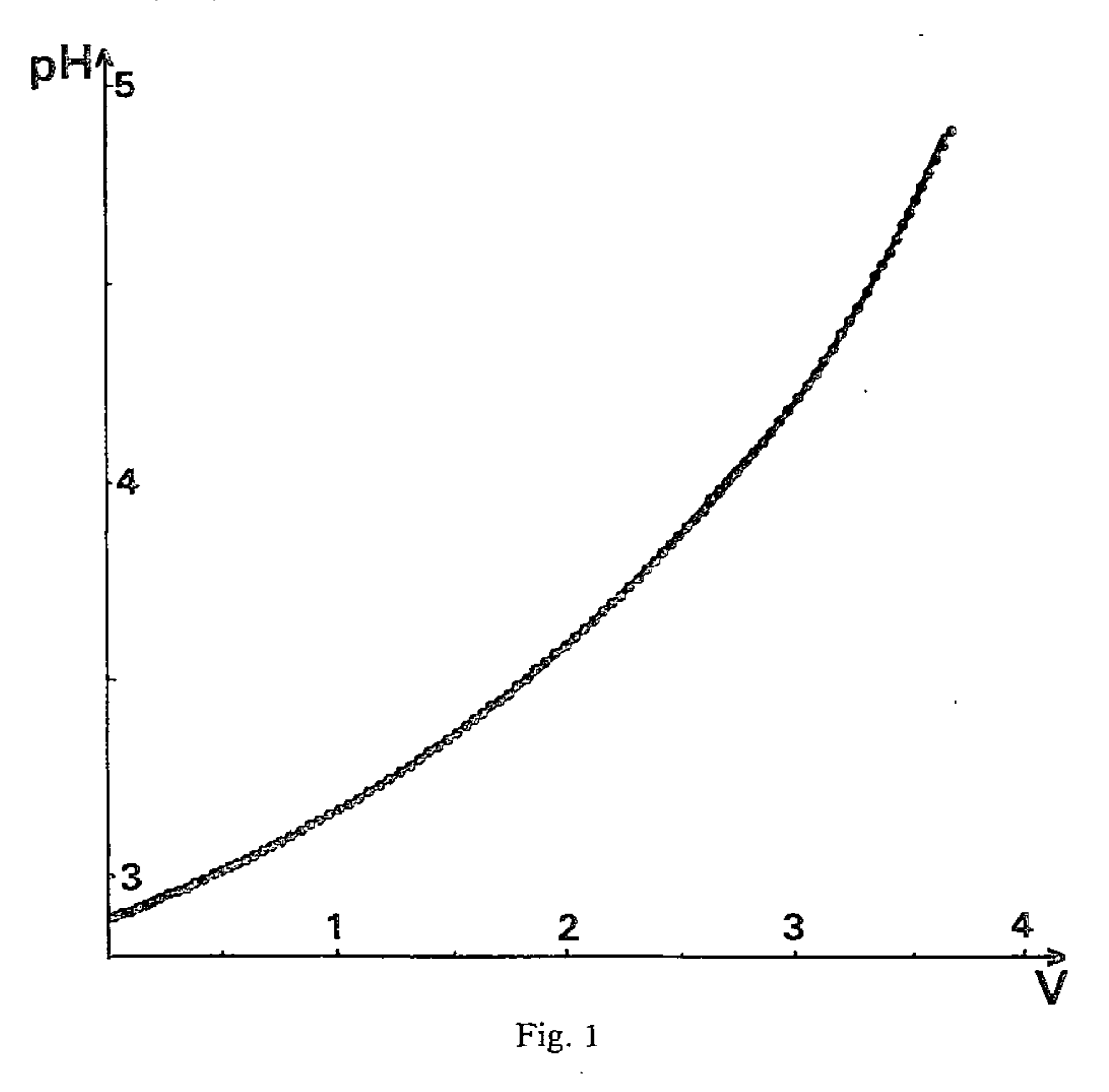


Fig. 1

La figure 1 montre les variations de pH en fonction des quantités de OH^- ajoutées au mélange $Cu(NO_3)_2$, H_2B, HC de rapports 1/1/1 (courbe en trait plein, courbe théorique et les ⊙ celle obtenue).

Nous n'avons pas dépassé 6 pour les valeurs de pH, valeurs à partir desquelles nous obtenons la formation de précipités. La suite de réactions ci-après donne les valeurs des constantes de stabilité des divers complexes.

H_3A, acide violurique;

H_2B, acide monométhylviolurique;

HC, acide diméthyl-1.3 violurique :

$$(Cu, xH_2O)^{2+} + H_2A^- \rightleftarrows Cu(H_2A)^+, \quad \log K = 4{,}25,$$

$$Cu(H_2A)^+ + H_2A^- \rightleftarrows Cu(H_2A)_2, \quad \log K = 3{,}04,$$

$$Cu(H_2A)^+ + HB^- \rightleftarrows Cu(H_2A)(HB), \quad \log K = 3{,}34,$$

$$Cu(H_2A)^+ + C^- \rightleftarrows Cu(H_2A)(C), \quad \log K = 3{,}15,$$

$$Cu, xH_2O)^{2+} + HB^- \rightleftarrows Cu(HB)^+, \quad \log K = 4{,}40,$$

$$Cu(HB)^+ + HB^- \rightleftarrows Cu(HB)_2, \quad \log K = 3{,}08,$$

$$Cu(HB)^+ + H_2A^- \rightleftarrows Cu(HB)(H_2A), \quad \log K = 3{,}19,$$
$$Cu(HB^+) + C^- \rightleftarrows Cu(HB)(C), \quad \log K = 3{,}56,$$
$$(Cu, xH_2O)^{2+} + C^- \rightleftarrows CuC^+, \quad \log K = 4{,}67,$$
$$CuC^+ + C^- \rightleftarrows CuC_2, \quad \log K = 3{,}28,$$
$$CuC^+ + HB^- \rightleftarrows Cu(C)(HB), \quad \log K = 3{,}30,$$
$$CuC^+ + H_2A^- \rightleftarrows Cu(C)(H_2A), \quad \log K = 2{,}73.$$

C'est d'après ces valeurs trouvées que la courbe en trait plein a été obtenue. Il y a concordance entre les deux courbes. Utilisant ces constantes, nous avons tracé le diagramme des fractions molaires pour toutes les espèces (ion Cu^{2+} libre, coordinats sous toutes leurs

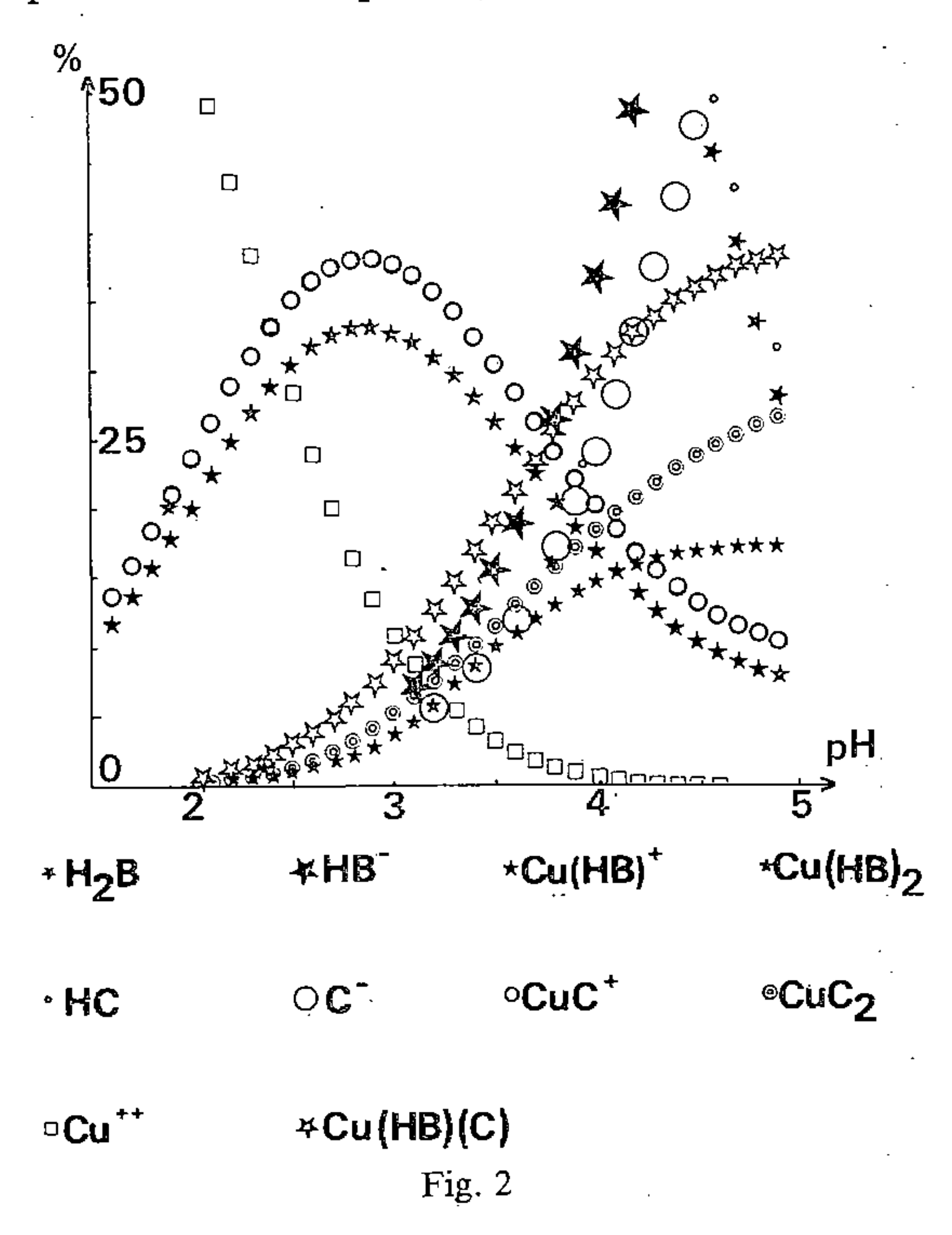


Fig. 2

formes acide ou basique, complexes simples ou mixtes) dans le cas du mélange Cu^{2+}-acide diméthyl-1.3 violurique-acide monométhylviolurique de rapport 1/2/2 (*fig.* 2).

CONCLUSIONS. — Outre l'existence évidente d'un seul complexe résultant d'un phénomène d'amphotérisation

$$CuA_2 + CuB_2 \rightleftarrows 2\,CuAB,$$

nous constatons que les divers complexes mixtes sont plus stables que leurs complexes parents CuA_2 et CuB_2, sauf dans le cas de l'acide violurique et de l'acide diméthyl-1.3 violurique.

Les valeurs de K_r sont très caractéristiques à ce sujet. Il semble que la substitution des positions 1 et 3 améliore la stabilité des complexes mixtes mais l'écart des constantes d'acidité, en ce qui concerne la première fonction pour les acides violurique et diméthyl-1.3 violurique, semble défavoriser le complexe mixte.

(*) Remise le 17 septembre 1979.

[1] M. Ziegler, *Z. Anal. Chem.*, 164, 1958, p. 387.
[2] P. A. Leermakers et W. A. Hoffman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5663.
[3] P. P. Solodovnikov, *J. Anal. Chem. U.S.S.R.*, 18, (8), 1963, p. 1026.
[4] M. Tsuchiya et H. Sasaki, *Nippon Kagaku Kaishi*, 12, 1974, p. 2328.
[5] A. S. Bogonostev, M. P. Dianov et N. V. Rainova, *Iz. Kyssh. Uchebn. Zaved*, 21, (2), 1978, p. 179.
[6] Y. Vandewalle et J. Nicole, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1977, p. 829.
[7] Y. Vandewalle et J. Nicole, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1978, p. 363.

Laboratoire de Chimie analytique,
E.N.S.C.L., B.P. n° 40, 59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Catalyse par transfert de phase en chimie hétérocyclique. Substitutions de chloronitropyridines par des carbanions et des nucléophiles soufrés et oxygénés.*

Note (*) de **Hattab Alsaidi, Roger Gallo** et **Jacques Metzger,** présentée par Henri Normant.

On considère l'emploi de la catalyse par transfert de phase pour accroître la réactivité des nucléophiles dans des S_NAr avec des hétérocycles. Des résultats préliminaires sont présentés pour la réaction entre la chloro-2-nitro-5-pyridine et des carbanions dans des conditions de transfert de phase liquide-liquide. La réaction avec KSCN, Na_2S et MeONa est aussi catalysée par des sels d'ammonium quaternaires et des éther-couronnes dans des conditions de transfert de phase solide-liquide. Le domaine d'emploi et les limitations actuelles des méthodes décrites sont discutés.

The use of phase transfer catalysis to increase the reactivity of nucleophiles in S_NAr reactions with heterocycles is considered. Preliminary results are reported for reaction between 2-chloro-5-nitro-pyridine and carbanions under liquid-liquid phase transfer conditions. Reaction with KSCN, MeONa and Na_2S is also catalysed by ammonium salts and crown ethers under solid-liquid phase transfer conditions. The scope and present limitations of the synthetic methods used are discussed.

La catalyse par transfert de phase est actuellement une technique en expansion continue qui trouve des applications dans presque tous les domaines de la synthèse organique ([1]-[4]). Cependant relativement peu d'exemples sont rapportés en chimie hétérocyclique et par ailleurs les réactions décrites correspondent essentiellement à des substitutions où un hétéroatome faisant partie de l'hétérocycle joue un rôle de nucléophile ([5]-[9]). Jusqu'à récemment il n'existait pratiquement pas de cas de substitution nucléophile hétéroaromatique, où un réactif nucléophile activé par des conditions de transfert de phase, vient déplacer un groupement libérable fixé sur un hétérocycle [10].

TABLEAU I

O_2N-pyridine-Cl + Nu H $\xrightarrow[\text{TBA Cl (0,10 Molaire)}]{C_6H_6,\ Na\ OH/H_2O\ (50/50)}$ O_2N-pyridine-Nu + HCl

NuH	t	T (°C)	Rdt (%)
PhCHEtCN	2 h 30 mn	50	52
PhCHEtCN		50	43 (^{a})
PhCH (Ph) CN	2 h 30 mn	50	87
PhCH (Ph) CN		50	73 (^{a})
PhCH (OMe) CN	30 mn	50	43
PhSH	3 mn	50	50

(^{a}) Référence [19], TBACl, 0,05 Molaire.

Pourtant les travaux de Makosza et Ludwikow ([14], [15]), ainsi que d'autres auteurs ([16], [17]), ont montré l'intérêt de la CTP pour les SN aromatiques, et laissent espérer des progrès importants en synthèse aromatique et hétéroaromatique [18].

Dans le cadre de nos travaux sur la réactivité hétérocyclique, nous avons voulu étudier les possibilités d'emploi et les limites de la CTP à la fonctionnalisation des hétérocycles. Nous voudrions rapporter des résultats préliminaires portant sur la réaction entre des chloronitropyridines et divers nucléophiles, dans des conditions de transfert de phase liquide-liquide et solide-liquide. Des résultats très récents de Jawdosiuk et Makosza, portant sur le même sujet [19], nous conduisent à publier cette Note.

Dans le tableau I sont regroupées les réactions entre la chloro-2-nitro-5-pyridine et des réactifs nucléophiles carbonés et soufrés dans des conditions de catalyse par transfert de

phase liquide-liquide. La chloro-2-nitro-5-pyridine a été choisie car elle ne présente pas de problème notable de compétition entre le chlore et le groupement nitro considérés, chacun, comme un groupement libérable. En effet, le chlore en 2 est activé par le nitro en 5 et par l'azote du cycle qui a un effet d'orientation et d'activation équivalent à un groupement nitro. Par ailleurs les réactifs carbanioniques employés ont été bien décrits et employés à l'alkylation d'halogénures aliphatiques et aromatiques [3].

Les réactions se font en présence de benzène et d'une solution aqueuse (50/50 en poids) de soude. On utilise comme catalyseur du chlorure de tétrabutyl ammonium (TBACl 0,10 molaire). Les produits de substitution sont obtenus avec des rendements de 43 à 87 %, comparables à ceux observés avec la chloro acridine [13] et du même ordre que ceux que vient juste de rapporter Jawdosiuk [19]. En utilisant les conditions précédentes de réaction nous n'avons, cependant, pas pu faire réagir un hétérocycle moins activé tel que la chloro-2-pyridine ou que la bromo-2-pyridine avec le carbanion dérivé du diphénylacétonitrile.

Par ailleurs nous avons fait réagir des nucléophiles anioniques (KSCN, Na_2S, MeONa) avec la chloro-2-nitro-5-pyridine en présence d'une seule phase organique et d'un catalyseur de transfert de phase (tableau II).

TABLEAU II

O_2N-pyridine-Cl + M Nu —(Solvant / Catalyseur)→ O_2N-pyridine-Nu + Cl M

MNu	Solvant	Catalyseur	*t*	T (°C)	Rdt (%)
KSCN.........	Toluène	Sans	21 h	105	0
KSCN.........	Toluène	Aliquat (0,2 Mol)	21 h	105	84
KSCN.........	Toluène	Aliquat (1 Mol)	21 h	105	100
KSCN.........	Toluène	18 C 6 (0,2 Mol)	21 h	105	45 ([a])
KSCN.........	CH_3CN	Sans	21 h	83	27
KSCN.........	CH_3CN	Aliquat (0,2 Mol)	21 h	83	36
KSCN.........	CH_3CN	18 C 6 (0,2 Mol)	21 h	83	27
MeONa........	CH_3CN	Sans	21 h	25	0
MeONa........	CH_3CN	Aliquat (0,2 Mol)	21 h	25	16
MeONa........	CH_3CN	Aliquat (0,2 Mol)	21 h	83	65

([a]) Traces d'un produit secondaire isomère.

Les solvants les plus employés pour ce type de réaction sont l'acétonitrile et le benzène ([2], [4]); nous avons utilisé le toluène de préférence au benzène car l'emploi de ce dernier solvant tend à être limité en synthèse organique industrielle, pour des raisons de toxicité. En outre, pendant longtemps on a réservé l'emploi des éthers-couronnes à la CTP solide-liquide, et des sels d'ammonium quaternaires à la CTP liquide-liquide; ce n'est que récemment que des résultats positifs ont été obtenus pour l'emploi des sels d'ammonium quaternaires en catalyse solide-liquide ([2], [20]-[22]).

Nos résultats confirment que ce type de catalyse est possible et que les rendements obtenus peuvent être supérieurs avec l'aliquat [26] plutôt qu'avec l'éther-couronne 18, couronne 6.

Dans un solvant aprotique polaire comme l'acétonitrile les ions existent sous forme séparée et l'anion SCN^- est de ce fait suffisamment réactif [23].

Avec MeONa comme réactif nucléophile on observe également une catalyse par l'aliquat, mais là aussi il faut travailler au reflux du solvant pour avoir un rendement correct.

Avec Na_2S (tableau III) on observe un produit de disubstitution comme dans le cas de la réaction avec les chlorures aliphatiques [2]. Nous avons observé de bons rendements même après 2 h de réaction à température ambiante.

TABLEAU III

O_2N–(pyridine)–Cl + Na_2S ⟶ O_2N–(pyridine)–S–(pyridine)–NO_2 + 2Na Cl

Solvant	Catalyseur	*t*	T (°C)	Rdt (%)
CH_3CN...........	Sans	2 h	25	16
CH_3CN...........	18 C 6 (0,2 Mol)	2 h	25	70
CH_3CN...........	Aliquat (0,2 Mol)	2 h	25	41
CH_3CN...........	Sans	2 h	83	63
CH_3CN...........	Aliquat (0,2 Mol)	2 h	83	78
CH_3CN...........	18 C 6 (0,2 Mol)	2 h	83	73
CH_3CN...........	TEBA (0,2 Mol ([a])	2 h	83	75

([a]) Chlorure de triéthylbenzylammonium.

Une étude mécanistique détaillée dépasse le cadre de cette Note. Si la participation d'un transfert monoélectronique ne peut être exclue *a priori* avec des hétérocycles halogénés ([24], [25]), un simple mécanisme S_NAr semble plus vraisemblable car les rendements en produits obtenus sont nettement améliorés dans tous les cas par la présence de catalyseurs ammonium quaternaires ou éther-couronne, qui sont connus pour favoriser des mécanismes ioniques.

En conclusion, la catalyse par transfert de phase liquide-liquide facilite le déplacement du chlore sur des chloronitropyridines par des carbanions et des nucléophiles soufrés.

La catalyse par transfert de phase solide-liquide peut également s'appliquer avec des nucléophiles soufrés ou oxygénés avec des catalyseurs ammonium quaternaire ou éther-couronne. Les résultats précédents peuvent facilement s'étendre à d'autres nucléophiles et à des hétérocycles azoaromatiques possédant des groupements électroattracteurs ou des fusions benzo (exemple : quinoléine, benzothiazole...).

Cependant la limite inférieure observée actuellement avec la chloro-2-pyridine oblige à envisager dans ce cas une voie d'activation qui pourrait passer par la réaction sur le N-oxyde ou sur le sel quaternaire de l'hétérocycle. Nous poursuivons cette étude.

(*) Reçue le 18 juillet 1979, acceptée le 17 septembre 1979.

[1] E. V. DEHMLOW, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 16, 1977, p. 493.

[2] W. P. WEBER et G. W. GOKEL, *Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis*, Springer-Verlag, Berlin, 1977.

[3] M. MAKOSZA, *Pure. Appl. Chem.*, 43, 1975, p. 439.

[4] G. W. GOKEL et H. D. DURST, *Synthesis*, 1976, p. 168.

[5] M. T. MAURETTE, A. LOPEZ, R. MARTINO et A. LATTES, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 599.

[6] P. HASSANALY, H. DOU, J. METZGER, G. ASSAF et J. KISTER, *Synthesis*, 1977, p. 253.

[7] A. JONCZYK et M. MAKOSZA, *Rocz. Chem.*, 49, 1975, p. 1203.

[8] C. T. GORALSKI et G. A. BURK, *J. Org. Chem.*, 42, 1977, p. 3094.

[9] H. DOU, P. HASSANALY, J. KISTER, G. VERNIN et J. METZGER, *Helv. Chim. Acta*, 61, 1978, p. 3143.

[10] Trois exemples seulement étaient rapportés dans la littérature : pour l'action d'ion fluorure sur la pentachloropyridine [12], ou le chlorobenzoxazole [12]; et de carbanions sur la chloroacridine [13].

[11] M. GROSS et F. PETER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1975, p. 871.

[12] Y. WATANABE et T. MUKAIYAMA, *Chem. Lett.*, 1978, p. 350.

[13] W. WILCZYNSKI, M. JAWDOSIUK et M. MAKOSZA, *Rocz. Chem.*, 51, 1977, p. 1643.

[14] M. MAKOSZA, M. JAGUSTYN, M. LUDWIKOW et M. JAWDOSIUK, *Tetrahedron*, 30, 1974, p. 3723.

[15] M. MAKOSZA et M. LUDWIKOW, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 13, 1974, p. 665.

[16] D. J. SAM et H. E. SIMMONS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 2252.

[17] F. L. COOK, C. W. BOWERS et C. L. LIOTTA, *J. Org. Chem.*, 39, 1974, p. 3416.

[18] J. A. ZOLTEWICZ, *Top. Current. Chem.*, 59, 1975, p. 33.

[19] M. JAWDOSIUK, M. MAKOSZA, E. MALINOWSKA et N. WILCZYNSKI, *Pol. J. Chem.*, 52, 1978, p. 2189.

[20] A. JONCZYK, M. LUDWIKOW et M. MAKOSZA, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 17, 1978, p. 62.

[21] M. C. VAN DER ZWAN et F. W. HARTNER, *J. Org. Chem.*, 43, 1978, p. 2655.

[22] S. FAHRAT, R. GALLO et J. METZGER, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 581.

[23] F. DEL CIMA, G. GIGGI et F. PIETRA, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1973, p. 55.

[24] J. F. WOLFFE et D. R. CARVER, *Org. Prep. Proc. Int.*, 10, 1978, p. 225.

[25] J. F. BUNNETT, *Acc. Chem. Res.*, 11, 1978, p. 413.

[26] L'Aliquat est un produit technique de structure moyenne $(C_8H_{17})_3N^+CH_3Cl^-$, commercialisé en Europe par « Fluka S.A. ».

I.P.S.O.I. Université Aix-Marseille, Centre de Saint-Jérome, rue Henri-Poincaré, 13397 *Marseille Cedex* 4.

COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

CONTENTS

VOLUME 289 — SECTION C

No. 7 — SESSION OF OCTOBER 8th 1979

Organic Chemistry

The insertion reactions of heterocumulenes or carbonyl compounds such as RNCO, RNCS, CS_2*, PhCHO, into the germanium-nitrogen bonds of cyclodigermazanes lead to ring expansion.*
The diaddition compounds formed with isocyanats decompose, giving germaimines which react through 1,2-cycloaddition with isocyanats, and lead to transient germa oxo diazetidines.
Similar diaddition -decomposition reactions are also observed in the reactions of benzaldehyde or CS_2 *with cyclodigermazanes. These reactions lead to the corresponding germanone or germathione.*

Hydroboration followed by alkaline hydrogen peroxide oxidation of some 4-aryl coumarins forms the corresponding 3-hydroxy 4-aryl chromans. Application of this same reaction to 3-hydroxy coumarin gives a mixture of cis *and* trans *3,4-dihydroxychromans.*

TABLE DES ARTICLES

TOME 289 — N° 7 — SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

Séance du **8** octobre **1979**

PARTIE SCIENTIFIQUE

TABLE DES ARTICLES

TOME 289 — N° 7 — SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

Séance du 8 octobre 1979

AUTEURS

CHIMIE DU SOLIDE. — *Caractérisation et étude de propriétés magnétiques de quelques composés isotypes du bronze $Na_xTi_4O_8$*. Note (*) de **Gérard Coquerel, Michel Mayer** et **Guy Perez**, transmise par Paul Hagenmuller.

L'étude de la variation de la susceptibilité magnétique est réalisée entre 90 et 800 K pour des composés oxygénés $Na_2M_2^{III}Ti_6O_{16}M^{III} = (V, Cr, Fe)$ ou oxyfluorés $Na_2M_2^{II}Ti_6O_{14}F_2M^{II} = (Co, Ni)$ isostructuraux du bronze $Na_xTi_4O_8$.

Dans le domaine des hautes températures, ces phases présentent un comportement paramagnétique selon une loi de Curie-Weiss. La présence de deux sites différents pour l'élément porteur de moment et l'existence d'interactions magnétiques notables entre eux permettent d'envisager un comportement ferrimagnétique à basse température.

Magnetic susceptibility have been measured over the range 90-800 K using the Faraday method for double titanates. These compounds are isostructural with the bronze $Na_xTi_4O_8$, their formulas are: $Na_2M_2^{III}Ti_6O_{16}$, $M^{III} = (V, Cr, Fe)$; $Na_2M_2^{II}Ti_6O_{14}F_2$, $M^{II} = (Co, Ni)$.

They present a paramagnetic Curie-Weiss law behaviour at high temperature. Magnetic ordering must be anticipated at low temperature.

Des titanates mixtes isotypes des séries décrites par Bayer et Hoffmann [1] ont été synthétisés au laboratoire.

Ils répondent à la formule générale :

$$Na_xM_xTi_{8-x}O_{16}\ x \leqq 2 \quad \text{avec} \quad M^{III} = V,\ Cr,\ Fe,$$

$$Na_xM_xTi_{8-x}O_{14}F_2\ x \leqq 2 \quad \text{avec} \quad M^{II} = Ni,\ Co.$$

Ces phases se présentent sous deux formes allotropiques : la variété basse température de groupe d'espace P *n m a*, la variété haute température de symétrie monoclinique C 2/*m*.

Ce travail se rapporte à cette dernière espèce isotype du bronze $Na_xTi_4O_8$ $x \simeq 0,8$ [2].

La proportion du métal substituant le titane a été augmentée, les variations des charges électriques étant compensées par l'introduction d'ions fluor [3]. L'augmentation dans le site du titane d'éléments à électrons célibataires était susceptible d'introduire des interactions magnétiques notables, aussi une étude thermomagnétique a-t-elle été entreprise.

Ces phases sont obtenues par réactions à l'état solide à partir de mélanges stoechiométriques des oxydes commerciaux de bonne pureté avec du carbonate de sodium anhydre. Dans le cas des oxyfluorures, le carbonate est remplacé par du fluorure de sodium en léger excès, compte tenu de sa volatilité à haute température.

La synthèse est réalisée sous faible courant d'argon, le frittage dure 12 h à une température de 1250°C, il est suivi d'un refroidissement rapide jusqu'à température ambiante. Les diagrammes de poudre confirment une bonne cristallisation et le maintien des formes haute température pures.

Les mesures de susceptibilités magnétiques ont été conduites sur une balance magnétique de type Faraday dont le champ peut varier de 0 à 13 kGs, de sensibilité 10^{-6}g. L'échantillon est placé sous atmosphère d'azote; la variation de la susceptibilité est suivie de 90 à 800 K. L'étalonnage de la balance a été réalisé avec plusieurs sels, en particulier avec le composé paramagnétique $HgCo(SCN)_4$ [4].

Les variations des susceptibilités magnétiques réciproques en fonction de la température sont reproduites sur les figures 1 et 2. Ces valeurs sont corrigées du diamagnétisme [5].

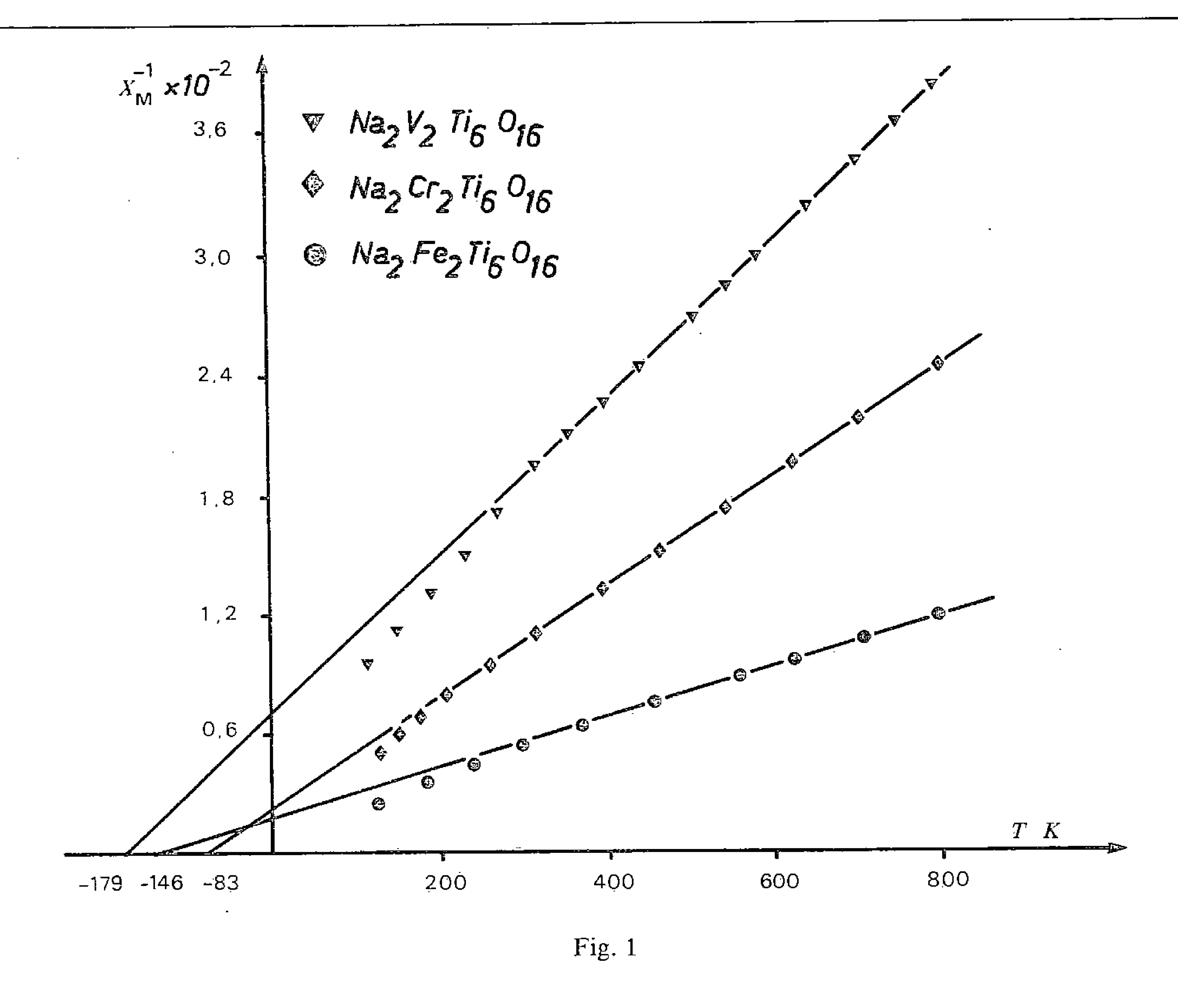


Fig. 1

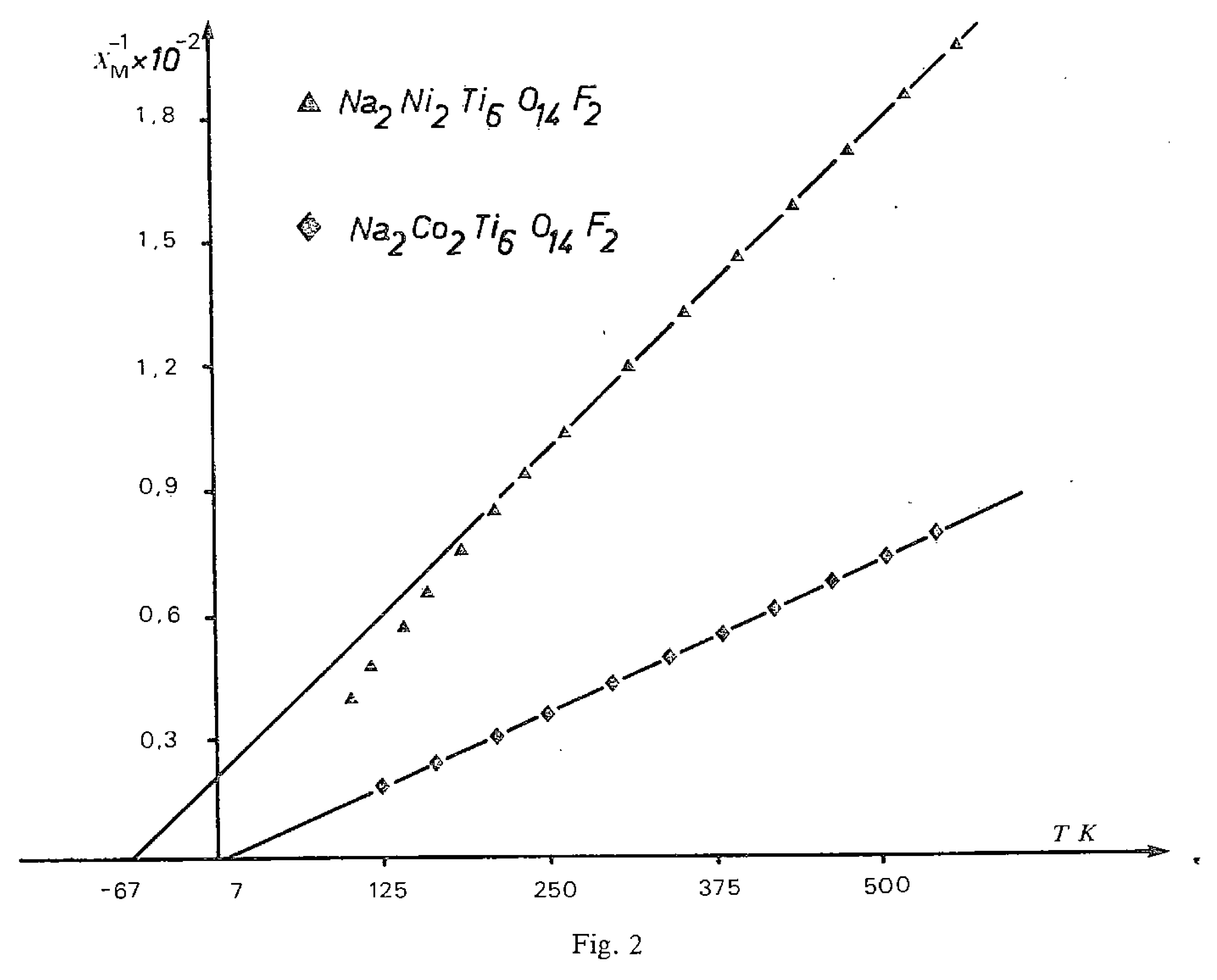


Fig. 2

Fig. 1 et 2. — Variation de la susceptibilité magnétique réciproque en fonction de la température.

Dans le tableau suivant nous avons regroupé les principaux résultats :

TABLEAU I

		θ_p (K)	C_M (exp.)	C_M (th.)	$\mu_{eff}(\mu B)$ exp.	$\mu_{eff}(\mu B)$ (th.)
(1)...	$Na_2Cr_2^{III}Ti_6O_{16}$	− 83	1,80	1,875	3,80	3,87
(2)...	$Na_2Fe_2^{III}Ti_6O_{16}$	− 146	3,95	4,375	5,62	5,92 (^{a})
(3)...	$Na_2V_2^{III}Ti_6O_{16}$	− 179	1,27	1	3,19	2,83
(4)...	$Na_2Ni_2^{II}Ti_6O_{14}F_2$	− 67	1,60	1	3,58	2,83
(5)...	$Na_2Co_2Ti_6O_{14}F_2$	+ 7	3,42	1,875	5,23	3,87

(^{a}) Valeur confirmée par A. F. Reid et M. J. Sienko [6].

DISCUSSION. — Nous avons vérifié que des mesures conduites en fonction du champ et à des températures constantes montrent une variation de la susceptibilité inférieure à 2 %; ceci confirme l'absence d'impureté ferro ou ferrimagnétique dans ces composés. Les composés oxyfluorés [(4) et (5)] présentent des constantes de Curie élevées par rapport aux valeurs théoriques indiquées. Il est à noter que des mesures faites sur les formes basse température de ces composés nous avaient données des résultats similaires [3] :

Variété basse température	C_M	$\mu_{eff}(\mu B)$ (exp.)	θ_pK
$Na_2Ni_2Ti_6O_{14}F_2$..................	1,50	3,46	− 23
$Na_2Co_2Ti_6O_{14}F_2$..................	3,50	5,29	− 77

Ces valeurs supposent donc une contribution orbitale non négligeable, soit au premier ordre dans le cas de Co^{2+} de terme fondamental $^4T_{1g}$, soit au second ordre pour Ni^{2+} de terme fondamental $^3A_{2g}$ en site octaédrique. Elles se trouvent d'ailleurs fréquemment dans la littérature [7].

Le comportement des phases notées [(1), (2) et (3)] dans le tableau précédent correspond bien à celui prévu dans l'hypothèse du moment orbital bloqué, pour les températures supérieures à l'ambiante, même pour le vanadium (III) de terme $^3T_{1g}$, dont le moment ne semble pas varier dans cette gamme de température.

La valeur de C_M légèrement élevée pour la phase $Na_2V_2^{III}Ti_6O_{16}$ pourrait s'expliquer en outre par une délocalisation électronique importante, ce composé de couleur noire étant conducteur métallique. Les inflexions des courbes dans le domaine des basses températures laissent présager l'établissement d'un ordre magnétique et d'une structure magnétique à plusieurs sous-réseaux. La structure du bronze $Na_xTi_4O_8$ montre en effet, la présence de deux sites (4 *i*) octaédriques déformés pour les ions titane. L'environnement de ces octaèdres n'est pas identique comme l'indique le tableau II.

TABLEAU II

	Avec Ti 1 ou ses équivalents		Avec Ti 2 ou ses équivalents	
Sites	Arêtes communes	Sommets communs	Arêtes communes	Sommets communs
Ti 1 (4 *i*)...	2	2	3	2
Ti 2 (4 *i*)...	1	2	3	2

Des mesures de susceptibilités magnétiques et d'aimantation effectuées à très basse température seront nécessaires pour déterminer un éventuel comportement ferrimagnétique, que semble impliquer l'allure des courbes $\chi^{-1}=f(T)$ de haute température, conformément à la structure de ces phases.

(*) Remise le 17 septembre 1979.

[1] G. BAYER et W. HOFFMANN, *Z. Krist.*, 121, 1965, p. 9-13.
[2] S. ANDERSSON et A. D. WADSLEY, *Acta Cryst.*, 15, 1962, p. 201-206.
[3] M. MAYER, *Thèse*, Rouen, 1978.
[4] H. St. RADE, *J. Phys. Chem.*, 77, 3, 1977, p. 424.
[5] E. KONIG, Landolt-Bornstein, Springer-Verlag, 2, 1966.
[6] A. F. REID et M. J. SIENKO, *Inorg. Chem.*, 6, n° 2, 1967, p. 321-324.
[7] B. N. FIGGIS, *Introduction to Ligand Fields,* Interscience publishers, John Wiley and Sons, 1966.

Laboratoire de Chimie minérale et structurale,
Université de Rouen, 6, boulevard de Broglie,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

MÉTALLURGIE. — *Caractéristiques structurales et mécaniques d'aciers entre* 0,2 *et* 0,8 % *de carbone de structure totalement perlitique.* Note (*) de **Jean-Pierre Houin, André Simon** et **Gérard Beck,** présentée par Jacques Bénard.

Nous avons déterminé les conditions de refroidissement continu qui permettent d'obtenir des aciers pratiquement complètement perlitiques pour des teneurs en carbone comprises entre 0,2 et 0,8 %. Les caractérisations structurales et les essais mécaniques nous ont permis de relier la limite élastique (R_e), la charge de rupture (R_m) et la striction (Z %) à la fois à la teneur en carbone de l'acier et à la distance interlamellaire de la perlite et de faire apparaître l'effet de la discontinuité des lamelles de cémentite des perlites à plus faible teneur en carbone.

The cooling conditions bringing about fully pearlitic steels with carbon contents between 0.2 and 0.8 % have been determined. The structural characterization and the measure of the mechanical properties allowed us to connect the yield value R_e, the tensile strengh R_m and the reduction in area of pearlite to both carbon content and interlamellar spacing. The effect of cementite lamellae discontinuity in pearlite has been pointed out for low carbon steels.

Les conditions de transformation de l'austénite en refroidissement continu déterminent à la fois la proportion de ferrite proeutectoïde et la microstructure de la perlite des aciers au carbone dont la teneur en carbone varie de 0,2 à 0,8 % [1]. Les caractéristiques mécaniques obtenues varient dans des proportions importantes [1].

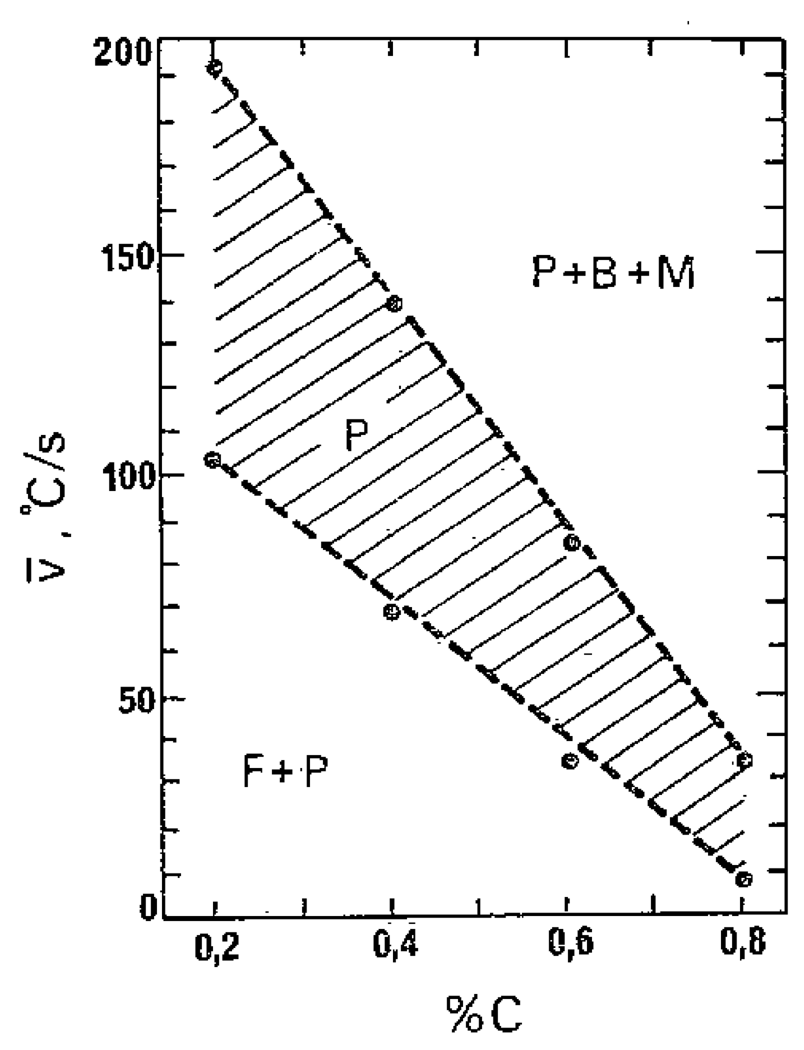


Fig. 1. — Domaines des structures ferrite+perlite (F+P), perlitiques (P) et perlite+bainite+martensite (P+B+M) en fonction de la vitesse moyenne de refroidissement avant transformation et en fonction de la teneur en carbone de l'acier.

Quelques études ont été menées pour déterminer les caractéristiques structurales et/ou mécaniques de la perlite ([2], [3], [4]). Les deux premières ne concernent que des aciers de composition eutectoïde et montrent que, soit en transformation isotherme [2], soit en refroidissement continu [3], les variations de l'espacement interlamellaire de la perlite déterminent la limite élastique de l'acier. La troisième étude [4] montre les variations de la microstructure d'alliages Fe-C de synthèse contenant 0,2 à 0,8 % de carbone et transformés en condition isotherme. Les résultats de cette étude font apparaître que la proportion de perlite formée pour différentes températures de transformation ne suit pas les prévisions de l'extrapolation d'Hultgren [5] mais dépend essentiellement de la teneur en carbone de l'acier. Aucune relation entre caractéristiques structurales et caractéristiques mécaniques n'est effectuée.

Dans ce travail, nous avons déterminé tout d'abord les conditions de refroidissement qui permettent d'obtenir une structure « totalement » perlitique pour les différents aciers. Nous

avons étudié ensuite les caractéristiques structurales et mécaniques des perlites ainsi obtenues. Nous avons considéré comme perlitique toute structure dont la teneur en ferrite proeutectoïde est inférieure à 5 %.

1. Conditions expérimentales. — L'étude a été effectuée à l'aide de quatre aciers au carbone contenant respectivement : A=0,82 %; B=0,61 %; C=0,40 % et D=0,20 %. Ils ont été choisis pour contenir des teneurs sensiblement identiques en éléments résiduels.

Traitement thermique. — Les éprouvettes sont des cylindres de 4 mm de diamètre et 30 mm de longueur. Elles sont austénitisées (15 mn à 850°C pour les aciers A et B, 15 mn à 875°C pour l'acier C et 15 mn à 900°C pour l'acier D) et refroidies à différentes vitesses de

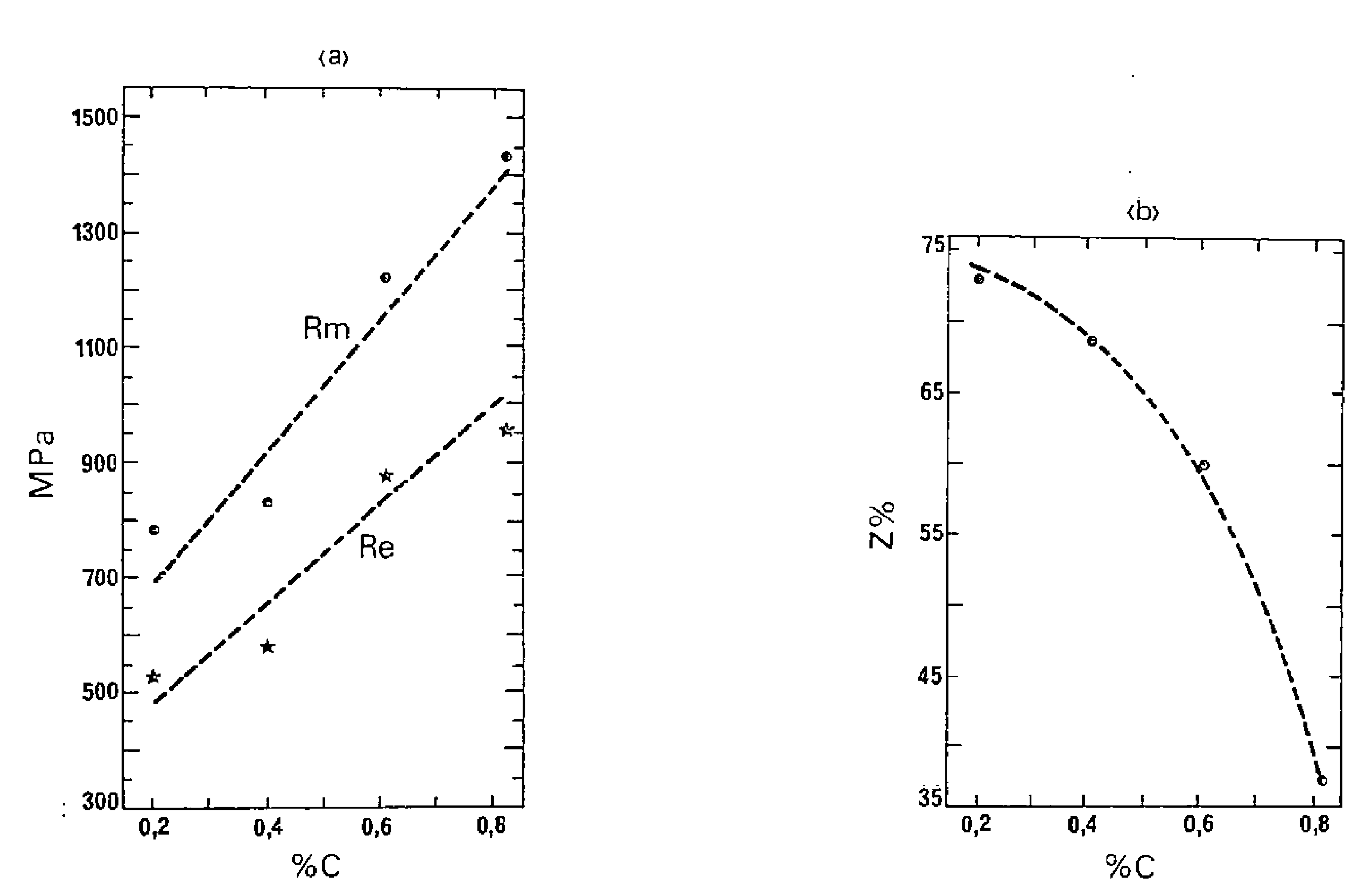


Fig. 2. — Effet de la teneur en carbone sur les caractéristiques mécaniques de la perlite. (*a*) limite élastique (R_e) et charge de rupture (R_m). (*b*) striction (Z %).

refroidissement. Le traitement est caractérisé par une vitesse moyenne de refroidissement ($\bar{v}$) mesurée entre la température d'austénitisation et la température de début de transformation. L'avancement de la transformation perlitique est suivi par dilatométrie.

Observations structurales. — La microstructure de la perlite est étudiée par microscopie électronique en transmission sur lames minces. Sur chaque échantillon, la distance interlamellaire moyenne ($\bar{S}$) est déterminée à partir d'environ 80 mesures.

Caractéristiques mécaniques. — Nous avons mesuré par essais de traction à la vitesse de déformation $\Sigma = 2,8.10^{-3}\,s^{-1}$ la limite élastique, la charge de rupture et la striction d'éprouvettes dont la partie utile est de 2,5 mm de diamètre et 12 mm de longueur. Ces éprouvettes sont extraites de cylindres de 4 mm de diamètre et de 30 mm de longueur qui ont subi les mêmes traitements que les éprouvettes utilisées pour les caractérisations structurales.

2. Résultats. — *Conditions de refroidissement.* — La figure 1 donne les vitesses de refroidissement qui doivent être utilisées pour obtenir au moins 95 % de perlite. Le domaine hachuré indique les valeurs de la vitesse de refroidissement qui conduisent à des structures perlitiques. La limite supérieure de ce domaine correspond aux vitesses maximales de refroidissement utilisables si on ne veut obtenir que de la perlite. C'est la perlite obtenue dans ces conditions que nous allons caractériser.

Morphologie de la perlite. — Les valeurs de la distance interlamellaire moyenne de la perlite ($\overline{S}$) avec la teneur en carbone pour les conditions de refroidissement extrêmes (limite supérieure du domaine hachuré de la figure 1) sont les suivantes :

A, 680 Å; B, 800 Å; C, 1 460 Å; D, 1 680 Å.

En plus de la diminution de $\overline{S}$ lorsque la teneur en carbone de l'acier augmente, c'est également la morphologie de la perlite qui varie. Nos observations en microscopie électronique par transmission ont montré que pour les faibles teneurs en carbone (0,2 et 0,4 %), les lamelles de cémentite sont toujours discontinues. Pour les fortes teneurs (0,8 %), elles sont continues et pour les valeurs intermédiaires (0,6 %), elles sont discontinues

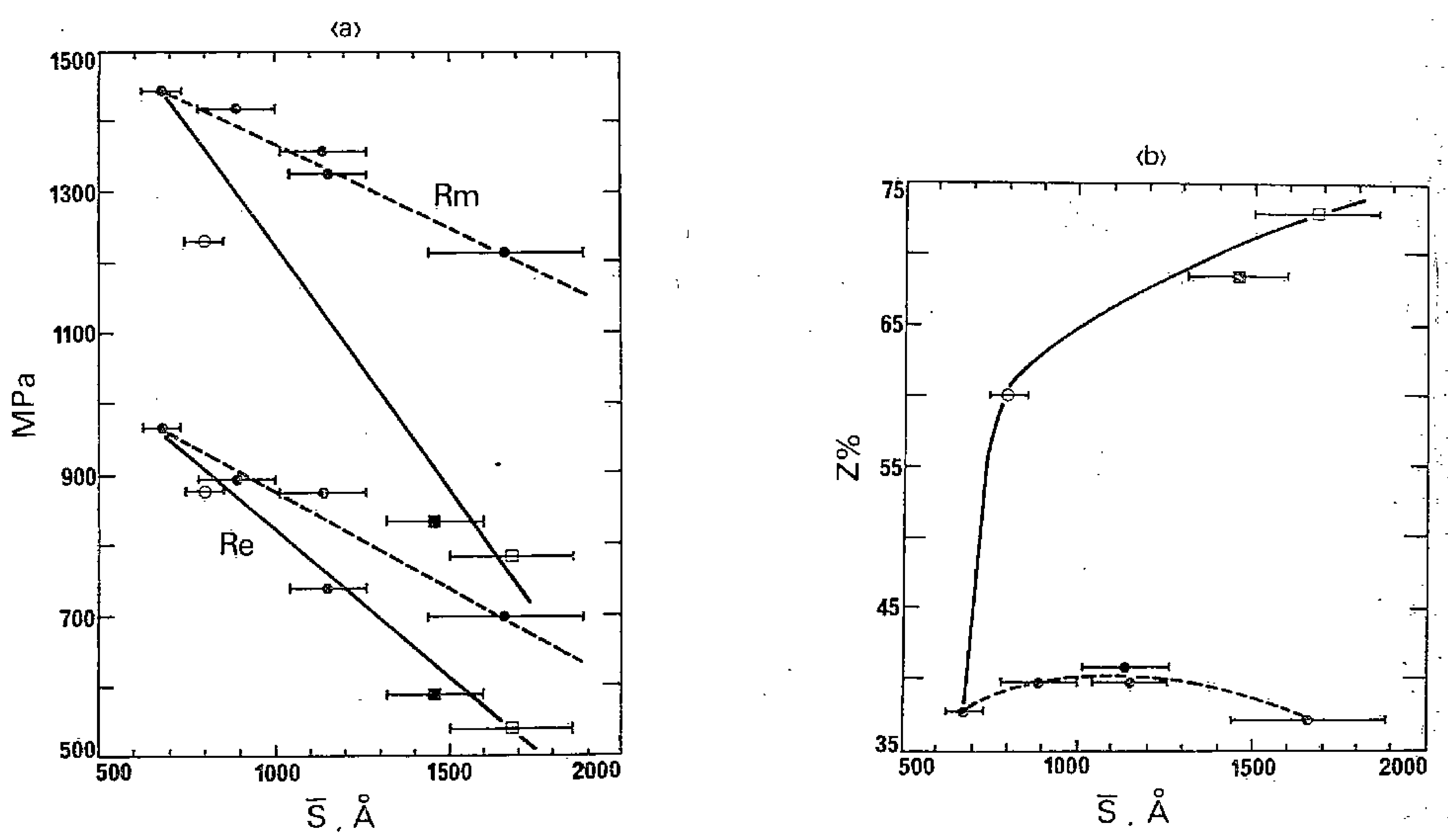


Fig. 3. — Effet de la distance interlamellaire sur les caractéristiques mécaniques de la perlite. (*a*) limite élastique (R_e) et charge de rupture (R_m). (*b*) striction (Z %). ●, acier à 0,8 % C — — —; ○, acier à 0,6 % C; ■, acier à 0,4 % C; □, acier à 0,2 % C ———.

pour les grandes vitesses de refroidissement ($50°C/s < \bar{v} < 80°C/s$) et continues pour les faibles vitesses ($30°C/s < \bar{v} < 50°C/s$).

Propriétés mécaniques. — La figure 2 *a* donne les variations de la limite élastique et de la charge de rupture en fonction de la teneur en carbone de l'acier. Ces valeurs correspondent aux caractéristiques maximales qui peuvent être obtenues en refroidissement continu pour des aciers totalement perlitiques. La figure 2 *b* donne, dans les mêmes conditions, les variations de la striction.

La figure 3 *a* représente les variations de la limite élastique R_e et de la charge de rupture R_m en fonction de l'espacement interlamellaire de la perlite, d'une part pour les quatre aciers étudiés (courbe en trait plein) et, d'autre part, pour l'acier eutectoïde à 0,8 % de carbone (courbe en trait pointillé). Pour ce dernier, l'espacement interlamellaire est modifié en faisant varier la vitesse de refroidissement durant la transformation. On note que R_e et R_m sont sensiblement proportionnelles à l'espacement interlamellaire de la perlite et que pour l'acier à 0,8 % de carbone, les caractéristiques mécaniques diminuent moins vite lorsque l'espacement interlamellaire augmente.

Par contre, la striction (*fig.* 3 *b*) n'est pas proportionnelle à l'espacement interlamellaire. Les valeurs obtenues pour l'acier à 0,8 % de carbone sont très inférieures aux valeurs obtenues sur les autres aciers.

En conclusion, nous avons montré qu'il est possible d'obtenir en refroidissement continu des structures pratiquement complètement perlitiques pour des aciers contenant de 0,2 à 0,8 % de carbone. Les caractéristiques mécaniques de ces structures telles que R_e et R_m dépendent surtout de l'espacement interlamellaire de la perlite, alors que la striction dépend surtout de la teneur en carbone de l'acier.

Pour une valeur donnée de l'espacement interlamellaire, on observe que l'influence de la teneur en carbone de la perlite sur sa structure conduit à un écart de caractéristiques mécaniques qui doit être rattaché au pourcentage de cémentite de la perlite. Il en résulte que les lamelles de cémentite sont d'autant moins épaisses et/ou plus fractionnées que la teneur en carbone de la perlite est plus faible.

(*) Reçue le 5 septembre 1979, acceptée à la séance du 17 septembre 1979.

[1] J.-P. Houin, A. Simon et G. Beck, *Mém. Sc. Rev. Métal.*, mars 1978, p. 149-159 et avril 1978, p. 227-235.
[2] J. M. Hyzak et I. M. Bernstein, *Metall. Trans. A*, 7 A, août 1976, p. 1217-1224.
[3] A. R. Marder et B. L. Bramfitt, *Metall. Trans. A*, 7 A, mars 1976, p. 365-372.
[4] D. Cheetham et N. Ridley, *Metal Sc.*, 9, 1975, p. 411-414.
[5] A. Hultgren, *Trans. Amer. Soc. Metals*, 39, 1947, p. .

Laboratoire de Métallurgie, associée au C.N.R.S., L.A. 159
École nationale supérieure des Mines et des Industries métallurgiques,
parc de Saurupt, 54042 *Nancy Cedex.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Préparation, acidités et propriétés complexantes de l'acide monoéthylviolurique.* Note (*) de **Yves Vandewalle** et **Jacques Nicole**, présentée par Gaston Charlot.

L'acide monoéthylviolurique a été synthétisé de trois façons différentes qui permettent d'obtenir un composé présentant des propriétés physicochimiques identiques. L'acide obtenu est un diacide, la première acidité étant plus faible que celle de l'acide monométhylviolurique. Les complexes cuivriques obtenus sont identiques qualitativement à ceux des acides violuriques précédemment étudiés mais de stabilité relativement plus élevée vis-à-vis de celle de son homologue méthylé.

Monoethylvioluric acid was synthesized in three different ways that allowed us to obtain a compound offering identical physicochemical properties. The acid thus obtained is a diacid the 1st acidity is weaker than that of monomethylvioluric acid. The cupric complexes thus obtained are identical (as regards quality) to those obtained with the violuric acids previously studied; but they are relatively stable when compared with methylated compounds.

Poursuivant nos travaux sur les propriétés acides et complexantes des acides violuriques, nous avons préparé l'acide monoéthylviolurique de trois façons et comparé ses acidités et propriétés complexantes par rapport à son homologue méthylé, l'acide monométhylviolurique.

I. PRÉPARATION DE L'ACIDE MONOÉTHYLVIOLURIQUE. — De façon générale, nous avons calqué cette synthèse sur celles déjà réalisées des acides mono et diméthylvioluriques ([1], [2]).

(1) *Méthode analogue à la dégradation de la caféine ou de la théobromine* [3]. — En partant de l'acide triéthyl-3.7.9 urique ou par dégradation de la diéthyl-3.7 xanthine, après réduction avec le chlorure stanneux sous forme de diéthyl-1.1′ alloxantinne et oxydation à l'aide d'acide nitrique, nous obtenons l'éthylalloxanne. Ce composé est oximé au moyen de chlorhydrate d'hydroxylamine pour former l'acide monoéthylviolurique.

(2) *Synthèse malonique* [4]. — Par l'intermédiaire de l'acide éthyl-1 barbiturique synthétisé à partir du diéthylmalonate, de l'éthanolate de sodium et de l'éthylurée en milieu alcool absolu, nous obtenons un rendement supérieur à 70 %. Cet acide barbiturique est ensuite nitrosé dans les mêmes conditions que pour les mono et diméthylbarbituriques pour fournir le composé recherché.

(3) *Synthèse analogue à celle de H. Bitz et H. Wittek* [5]. — Nous opérons en milieu acide acétique par condensation de l'acide malonique et de l'éthylurée en utilisant l'anhydride acétique pour déplacer l'équilibre sans toutefois, dans ce cas, constater la présence du dérivé acétylé en 5 de l'acide éthyl-1 barbiturique. Cet acide éthyl-1 barbiturique recueilli est nitrosé par le nitrite de potassium en présence d'acide chlorhydrique.

Les dosages et analyses ont permis de vérifier la pureté du produit une fois recristallisé dans l'eau et l'alcool et de pouvoir ainsi le comparer avec son vis-à-vis, le méthyl-1 nitroso-5 barbiturique.

II. ACIDITÉS DE L'ACIDE MONOÉTHYLVIOLURIQUE. — La détermination de la constante d'acidité a été effectuée par potentiométrie selon notre méthode définie antérieurement sur le composé méthylé [2].

La neutralisation par la soude décinormale de l'acide éthylviolurique de concentration $2{,}5.10^{-3}$ M/l en milieu nitrate de sodium 0,5 M à température constante 25°C montre un saut de pH pour le rapport OH^-/acide égal à 1, le point d'inflexion dans cette zone étant voisin de 7,2.

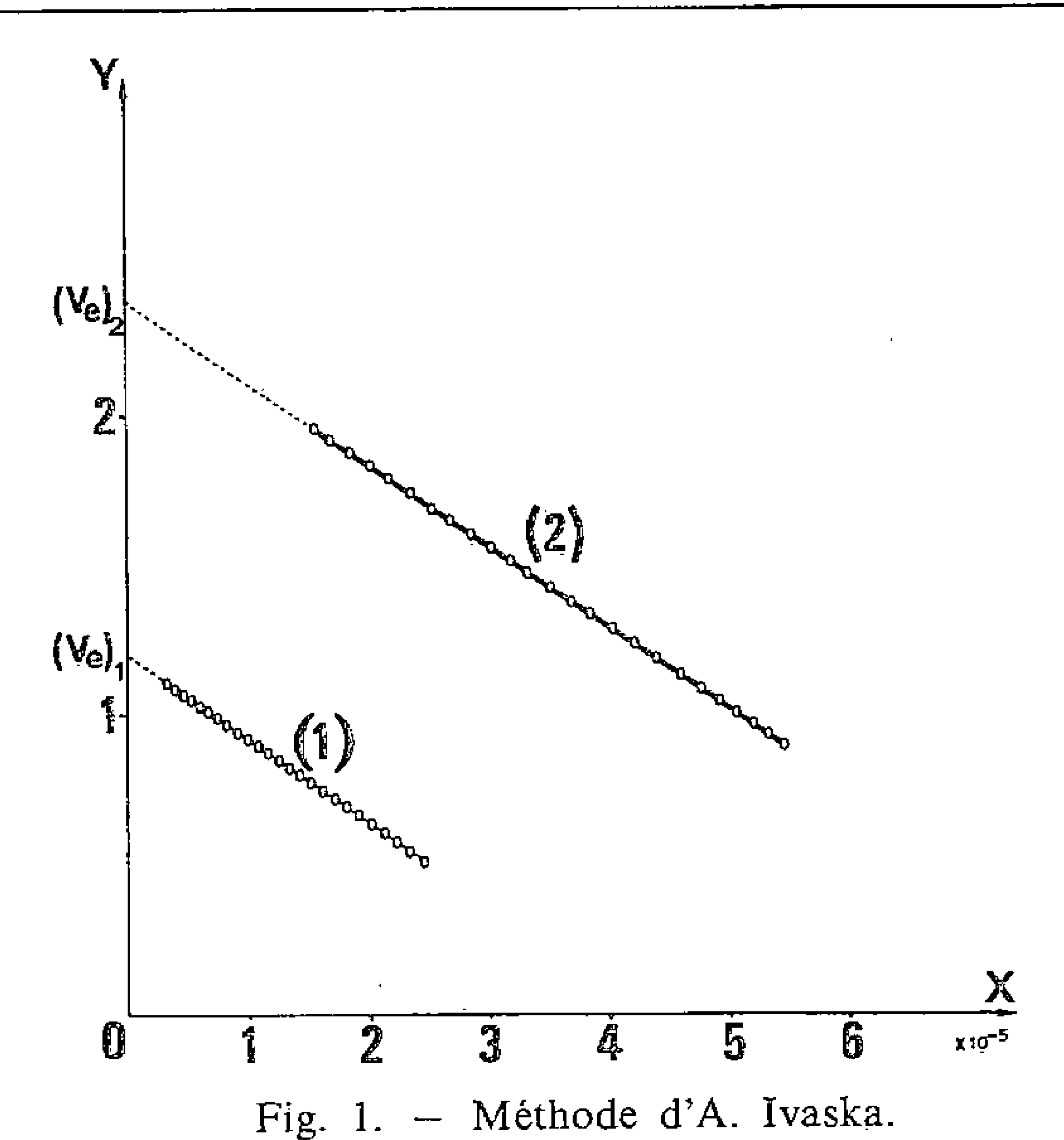


Fig. 1. — Méthode d'A. Ivaska.
Détermination des volumes équivalents et de la constante d'acidité.

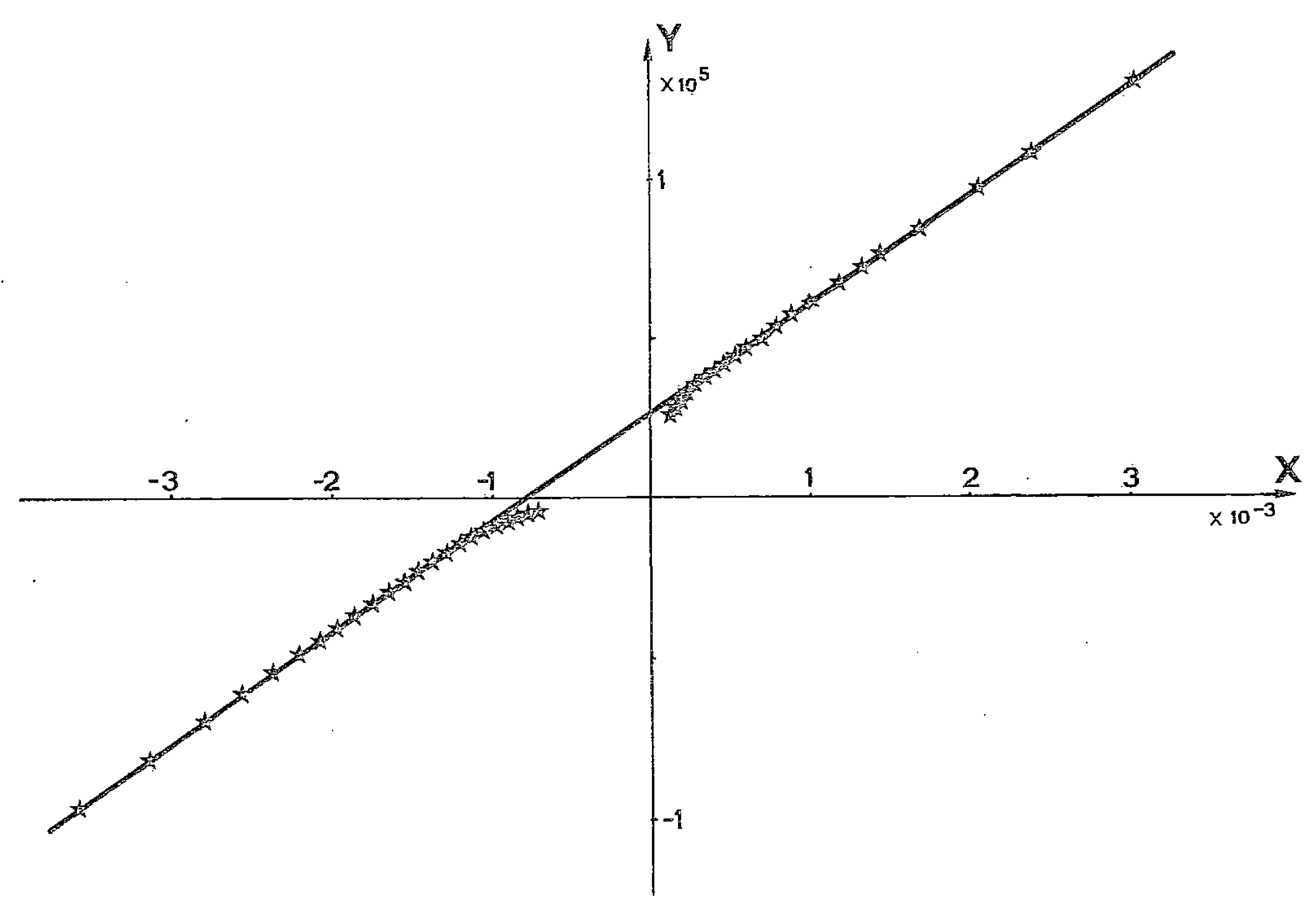


Fig. 2. — Ajustement de moindres carrés à la fonction de Bjerrum :
$\bar{n}/(1-\bar{n}).a = f[a.(\bar{n}-2)/(\bar{n}-1)]$.

Après étalonnage de l'électrode de verre, le traitement mathématique de ces courbes de neutralisation conduit à la valeur de la constante mixte $k_1^M = 3{,}5.10^{-5}$ avec un écart type $\sigma = 2.10^{-7}$. La méthode d'Ivaska [6], qui permet d'obtenir directement le volume équivalent et le pK, a été utilisée pour vérifier nos résultats sur 10 courbes de neutralisation différentes et aboutit à une série de droites parallèles dont la pente permet de conduire au pK dont la valeur recouvre notre résultat $pK_1^M = 4{,}45 \pm 0{,}01$ (*fig.* 1).

La seconde acidité, déterminée par potentiométrie à même force ionique, à température constante 25°C, fournit un pK mixte de 9,98 ± 0,02. Les sels de cet acide monoéthylviolurique possèdent les mêmes propriétés que ceux de l'acide monométhylviolurique.

III. COMPLEXATION DU CUIVRE PAR LE COORDINAT MONOÉTHYLVIOLURATE. — L'interaction des ions cuivriques avec l'acide monoéthylviolurique conduit à la formation des deux complexes contenant respectivement 1 et 2 moles du coordinat monoéthylviolurate par mole de Cu^{2+}.

Aucune différence de teinte pour ces complexe n'apparaît par rapport à ceux déjà obtenus.

	pK_1^M	β_1	β_2
V.A.	$4,23_4$	$1,7_8.10^4$	$1,9_6.10^7$
M.M.V.A.	$4,38_4$	$2,5_3.10^4$	$3,0_3.10^7$
D.M.V.A.	$4,57_2$	$4,6_4.10^4$	$8,8_2.10^7$
M.E.V.A.	$4,45_6$	$2,6_3.10^4$	$3,4_5.10^7$

Le traitement mathématique dérivé de la fonction de Bjerrum des courbes potentiométriques de neutralisation par la soude à force ionique 0,5 M ($NaNO_3$) de mélanges nitrate cuivrique/acide monoéthylviolurique en proportions variables conduit à la détermination des constantes de stabilité des deux complexes (*fig.* 2) :

$$\beta_1 = (2,63 \pm 0,02).10^4$$

$$\beta_2 = (3,45 \pm 0,10).10^7.$$

Nous constatons que l'acide monoéthylviolurique est un acide plus faible que son correspondant méthylé (pK 4,38), un peu plus fort que son isomère diméthylé en 1,3 (pK 4,57).

Il conduit à des complexes du cuivre plus stables que ceux obtenus avec le monométhyl et moins que ceux formés avec le diméthyl.

(*) Remise le 17 septembre 1979.

[1] Y. VANDEWALLE et J. NICOLE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1978, p. 363.
[2] Y. VANDEWALLE et J. NICOLE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1977, p. 593.
[3] H. BILTZ et K. SEDLATSCHEK, *Berichte*, 57, 1924, p. 178-179.
[4] A. MICHAEL et J. TAFEL, *Berichte*, 37, 1904, p. 3658.
[5] H. BILTZ et H. WITTEK, *Berichte*, 54, 1921, p. 1038.
[6] A. IVASKA et E. WÄNNINEN, *Analytical Letters*, 6, (11), 1973, p. 961-967.

Laboratoire de Chimie analytique, E.N.S.C.L.,
B.P. n° 40, 59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des sels de vanadium III : sur l'orthophosphate VPO_4.* Note (*) de **Joseph Tudo** et **Daniel Carton**, présentée par Georges Champetier.

L'orthophosphate de vanadium III est isolé par réduction du phosphate $VOPO_4$. Il cristallise dans le système orthorhombique ($a = 5,245$ Å; $b = 7,795$ Å; $c = 6,285$ Å; groupe spatial $C\,m\,C\,m$; $Z = 4$). Par oxydation, il donne directement β $VOPO_4$.

The vanadium III orthophosphate is isolated for the first time, by reduction of $VOPO_4$: it crystallises in an orthorhombic system ($a = 5.245$ Å; $b = 7.795$ Å; $c = 6.258$ Å; spatial group $C\,m\,Cm$; $Z = 4$). Its oxidation gives directly β $VOPO_4$.

Les travaux sur les phosphates de vanadium III ne concernent, à notre connaissance, que les métaphosphates [1]. L'absence de référence sur les orthophosphates peut s'expliquer par la difficulté à les obtenir et à les caractériser.

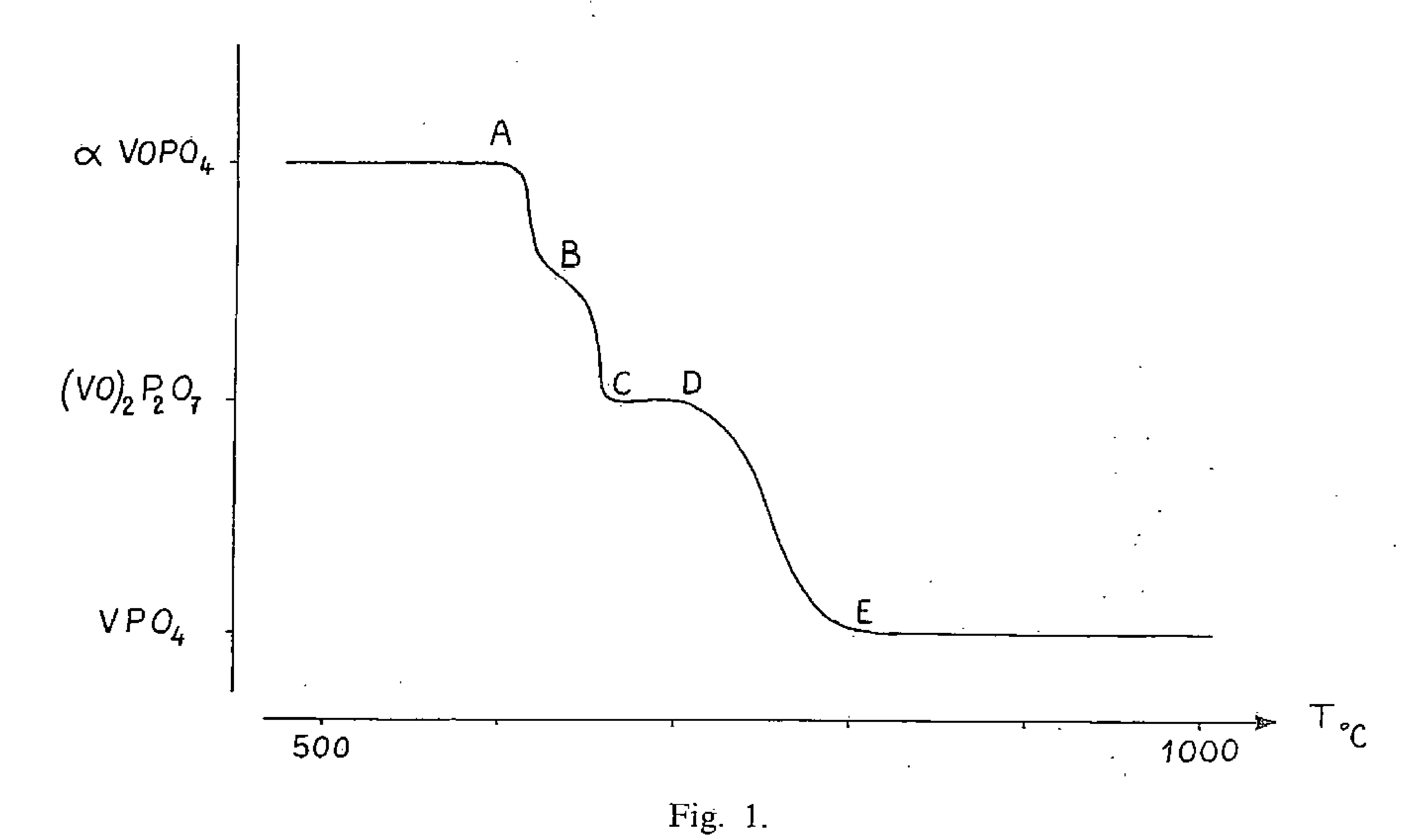


Fig. 1.

PRÉPARATION. — La réduction de l'orthophosphate de vanadium V α $VOPO_4$, ou de son dihydrate, étudiés par Ladwig [2], puis par Bordes et Courtine [3], a été suivie par thermogravimétrie en opérant dans un mélange gazeux d'azote et d'hydrogène. La figure 1 reproduit la courbe obtenue à partir de 1 mmole de α $VOPO_4$ pour un programme de chauffe de 120°C/h et en atmosphère constituée de 95 % d'azote et 5 % d'hydrogène. La réaction commence à 600°C pour se terminer à 800°C (point E). Le produit isolé en B serait la phase $VPO_{4,75}$ signalée par Bordes [4], le composé du palier CD, entre 600°C et 700°C s'identifie au diphosphate de vanadyle $(VO)_2P_2O_7$ [5].

L'analyse du produit final, brun, bien cristallisé, révèle que tout le vanadium est au nombre d'oxydation III et que le rapport P/V est égal à 1. Ceci, en accord avec les interprétations thermogravimétriques, confirme l'existence du phosphate VPO_4 non encore signalé.

La figure 2 montre l'influence de l'atmosphère gazeuse sur le déroulement de la réduction : sous azote pur, le stade final est $(VO)_2P_2O_7$ alors que sous hydrogène pur, la présence de VPO_4 est à peine visible et le produit toujours amorphe aux rayons X.

L'interprétation des différentes courbes permet de préciser une méthode pratique d'obtention de VPO_4 : il suffit de chauffer à 750°C, jusqu'à masse constante, l'orthophosphate α $VOPO_4$ ou son dihydrate dans un mélange gazeux renfermant jusqu'à 5 % d'hydrogène. Le même résultat peut également être obtenu à partir de la forme β $VOPO_4$ isolée par Bordes [3].

Le mécanisme proposé pour la réduction est confirmé par diffraction des rayons X au moyen d'une chambre à programmation de température. Les différentes étapes sont très nettement visibles pour un mélange à 2 % d'hydrogène.

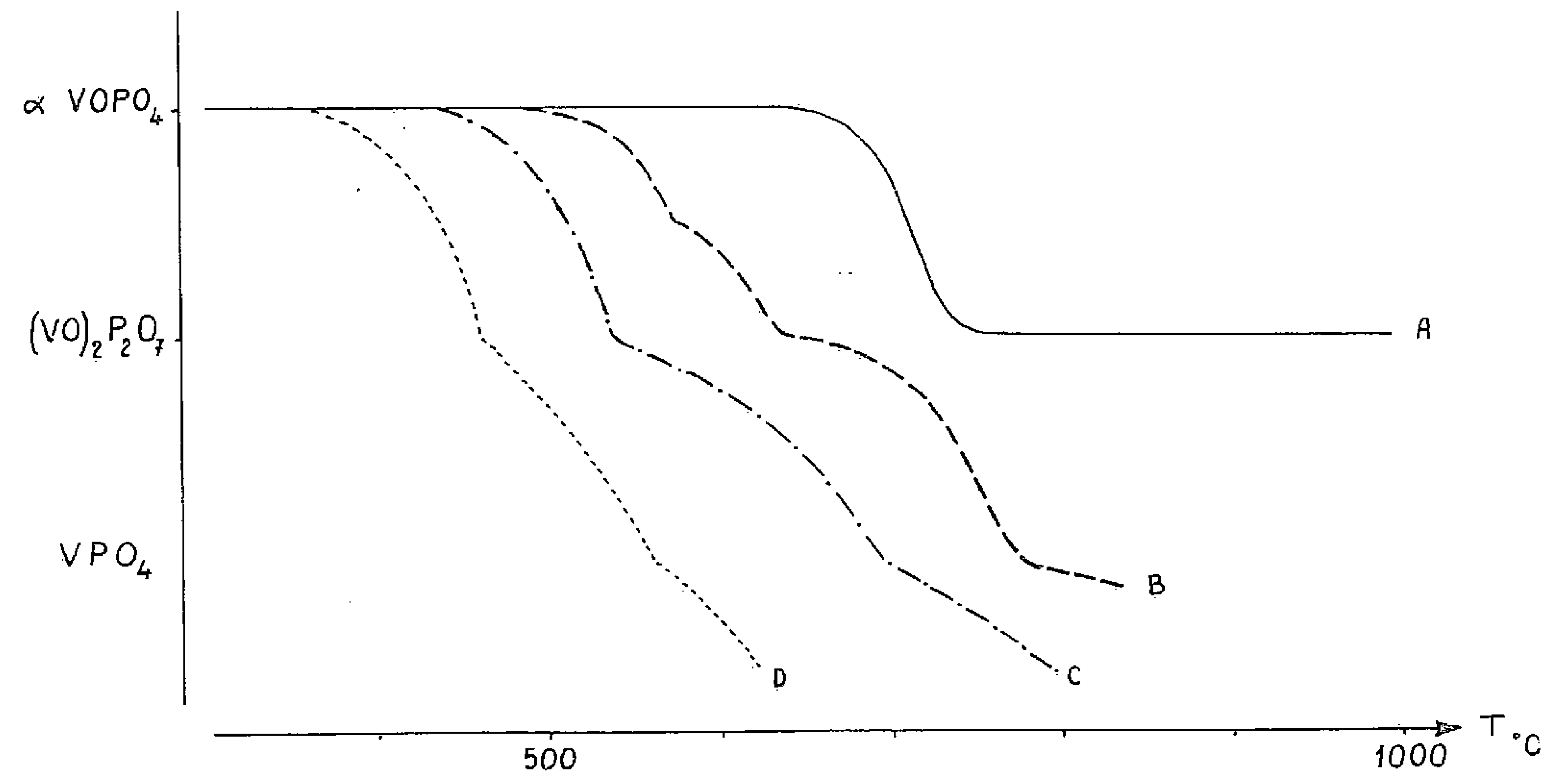


Fig. 2. — Courbes A, N_2 pur; B, 75 % N_2+25 % H_2; C, 50 % N_2+50 % H_2; D, H_2 pur.

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — Le cliché de poudre (tableau) est indicé par isotypie avec les formes basse température de $CrPO_4$ [6] et $InPO_4$ [7].

TABLEAU

I	d_{obs}	d_{calc}	h k l
F	4,355	4,352	1 1 0
m	3,900	3,898	0 2 0
tF	3,580	3,578	1 1 1
F	3,314	3,312	0 2 1
m	2,622	2,623	2 0 0
tF	2,549	2,548	1 1 2
m	2,328	2,328	1 3 0
mF	2,013	2,014	2 0 2
tF	1,949	1,949	0 4 0
tF	1,845	1,845	0 2 3
F	1,789	1,789	2 2 2
m	1,656	1,656	0 4 2
m	1,571	1,571	0 0 4
mF	1,497	1,499	3 1 2
		1,494	1 5 0
m	1,449	1,450	3 3 0
tF	1,399	1,400	2 4 2

VPO_4 cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres :

$$a = 5,245 \pm 0,001 \text{ Å},$$
$$b = 7,795 \pm 0,001 \text{ Å},$$
$$c = 6,285 \pm 0,001 \text{ Å},$$

groupe spatial $C\,m\,C\,m$;

$$Z = 4; \quad \rho_{exp} = 3,7; \quad \rho_{calc} = 3,77.$$

OXYDATION. — La diffraction X en chambre à montée de température montre que l'oxydation dans l'air ou dans l'oxygène conduit directement à 700°C au phosphate β $VOPO_4$.

L'analyse thermogravimétrique révèle que les grains de VPO_4 se recouvrent rapidement de β $VOPO_4$ qui ralentit, voire arrête, l'oxydation jusqu'à ce que la température soit suffisante pour favoriser la diffusion de l'oxygène.

(*) Remise le 16 juillet 1979; acceptée le 17 septembre 1979.

[1] N. MIDDLENISS, F. HAWTHORNE et C. CALVO, *Can. J. Chem.*, 55, 1977, p. 1673-1679.

[2] E. THILO et G. LADWIG, Z. *Chem.*, 4, n° 9, 1964, p. 350; G. LADWIG, Z. *Anorg. Allgem. Chem.*, 338, 1965, p. 266-278.

[3] E. BORDES, P. COURTINE et G. PANNETIER, *Ann. chim.*, 8, n° 2, 1973, p. 105-113.

[4] E. BORDES, *Thèse d'État*, Compiègne, juin 1979.

[5] E. BORDES, *Thèse 3e cycle*, Paris-VI, juin 1973.

[6] M. SULLIVAN et MACMURDIE, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 48, n° 2, 1952, p. 159-162.

[7] Fiche N.B.S. 8-52, National Bureau of Standards, circular 539, 8, n° 29, 1958.

Institut Universitaire de Technologie d'Amiens,
et *Laboratoire de Chimie appliquée,*
33, *rue Saint-Leu,* 80039 *Amiens Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité de cyclodigermazanes : évidence de la formation de germa-imines.* Note (*) de **Monique Rivière-Baudet, Georges Lacrampe** et **Jacques Satgé,** présentée par Henri Normant.

Les réactions d'hétérocumulènes ou de dérivés carbonylés tels que RNCO, RNCS, CS_2, PhCHO, dans les liaisons Ge—N des cyclodigermazanes conduisent à des réactions d'extension de cycle.

Les dérivés de diaddition avec les isocyanates se décomposent en conduisant aux germa-imines qui par cycloaddition-1.2 avec les isocyanates donnent transitoirement les germa oxo diazétidines.

Des réactions de diaddition-décomposition du même type sont également obtenues dans l'action du benzaldéhyde et CS_2 sur les cyclodigermazanes. Ces réactions conduisent aux germanones et germathiones correspondantes.

The insertion reactions of heterocumulenes or carbonyl compounds such as RNCO, RNCS, CS_2, PhCHO, into the germanium-nitrogen bonds of cyclodigermazanes lead to ring expansion.

The diaddition compounds formed with isocyanats decompose, giving germaimines which react through, 1,2-cycloaddition with isocyanats, and lead to transient germa oxo diazetidines.

Similar diaddition -decomposition reactions are also observed in the reactions of benzaldehyde or CS_2 with cyclodigermazanes. These reactions lead to the corresponding germanone or germathione.

Nous avons récemment caractérisé le N, N-diméthyl tétraphénylcyclodigermazane au cours de la synthèse de la N-méthyl diphénylgerma-imine ([1], [2]).

Les tétraphénylcyclodigermazanes peuvent également être préparés par action directe du diphényldichlorogermane sur l'amine primaire correspondante [2] ou sur l'aminodilithien de cette amine.

$$2\ Ph_2GeCl_2 + 4RNH_2 \longrightarrow Ph_2Ge\langle {}^{N(R)}_{N(R)} \rangle GePh_2 + 2RNH_2,HCl \quad (R=Me, Ph)$$

Les cyclodigermazanes ainsi préparés se montrent très réactifs vis-à-vis des hétérocumulènes tels que RNCO, RNCS, CS_2 ou de dipoles insaturés comme PhCHO. On observe des réactions d'insertion sur les liaisons Ge—N comparables à celles des germylamines acycliques ([3], [4]). Ces cyclodigermazanes conduisent généralement à une diaddition suivie de décomposition.

Cependant, dans le cas de la réaction de l'isocyanate de phényle sur le N, N-diméthyl tetraphénylcyclodigermazane, le dérivé de monoinsertion a pu être caractérisé :

$$Ph_2Ge\langle {}^{N(Me)}_{N(Me)} \rangle GePh_2 + PhN{=}C{=}O \longrightarrow Ph_2Ge\langle {}^{N(Ph)-C(=O)}_{N(Me)-GePh_2} \rangle NMe \quad (I)$$

La méthanolyse de I conduit quantitativement au diphényldiméthoxygermane et à la N-phényl N′-méthyl urée :

$$Ph_2Ge\langle {}^{N(Ph)-C(=O)}_{N(Me)-GePh_2} \rangle NMe + 4\ MeOH \longrightarrow 2\ Ph_2Ge(OMe)_2 + MeNH_2 + PhNHC(O)NHMe$$

L'addition d'une deuxième molécule de PhNCO au dérivé I conduit à la disparition presque totale de ce dernier et à la formation d'un nouveau composé (II) : la méthyl-1 tetraphényl-3.4.4.5 germa-4 dioxo-2.6 triazine-1.3.5 :

$Ph_2Ge<(N(Ph)-C(=O))(N(Ph)-C(=O))>NMe$ (II)

(δNMe : 2,97 (s) ($CHCl_3$); 2,87 (s) (C_6D_6))

Il reste dans le milieu du germazane et du PhNCO.

La formation de II ainsi que l'étude d'autres réactions d'insertion (*cf.* ci-après) sur les cyclodigermazanes nous permettent de proposer pour les dérivés de diinsertion le mécanisme général de décomposition suivant :

I + PhNCO → [cycle à huit chaînons : Ph_2Ge, N(Ph)–C(=O)–N(Me), $GePh_2$, N(Me)–C(=O)–N(Ph)]

A (barrée) → 2 $Ph_2Ge<N(Ph)(N(Me))>C=O$ (IV) (*a*)

B → 2(Ph_2Ge=NMe) + 2 PhNCO ⇄ (IV)

A partir du cycle à huit chaînons, la double interaction transannulaire azote-germanium avec formation directe de deux cycles à quatre chaînons (IV) n'est pas envisageable pour des raisons stériques (voie A). Par contre, la décomposition par éliminations successives conduisant à la germaimine et l'isocyanate de phényle (voie B) paraît plus vraisemblable; la réaction de cycloaddition dipolaire 1-2 entre ces deux réactifs conduisant au cycle à 4 (IV) par réaction équilibrée, la formation de la germa dioxo triazine II pouvant résulter de l'insertion d'une molécule de phNCO dans une liaison Ge – N de ce cycle tendu (en *a*).

Mais la formation de ce même dérivé II peut résulter également de l'interaction transannulaire de PhNCO sur le dérivé de monoinsertion (I) suivant une hypothèse proposée par Fink dans l'addition de PhNCO sur $(Me_3SiNH)_3$ [5] :

[O=C=NPh ; Ph_2Ge–N(Me)–$GePh_2$; Me–N–C(=O)–NPh] → $Ph_2Ge<(N(Ph)-C(=O))(N(Ph)-C(=O))>NMe$ (II) + (Ph_2Ge=NMe) → $(Ph_2GeNMe)_2$; (Ph_2Ge=NMe) + PhNCO → IV

Il est à noter également que l'action de l'isocyanate de méthyle sur l'hexaphénylcyclodigermazane conduit à la formation d'isocyanate de phényle, ce qui s'explique parfaitement par la formation des mêmes intermédiaires provenant de la décomposition du même dérivé de diaddition.

$Ph_2Ge<(NPh)(NPh)>GePh_2$ + 2MeNCO → 2(Ph_2Ge=NMe) + 2 PhNCO ⇄ 2$Ph_2Ge<N(Ph)(N(Me))>C=O$ (IV)

Un argument supplémentaire pour la formation de la diphényl germa-2 oxo-4 N-méthyl N'-phényl diazétidine-1.3 (IV) réside dans le fait que cette dernière a pu être obtenue par une voie tout à fait différente.

En effet, il a été montré précédemment que le phénylnitrène réagit sur les germylènes pour conduire à la germaimine correspondante [6] :

$$Ph_2Ge: + PhN_3 \longrightarrow Ph_2Ge{=}NPh + N_2$$

$$Ph_2Ge{=}NPh \xrightarrow{MeNCO} \text{(IV)} \rightleftharpoons (Ph_2Ge{=}NMe) + PhNCO$$

$$\text{(IV)} \xrightarrow{PhNCO} II$$

Si la réaction est conduite en présence d'isocyanate de méthyle, on isole en fin de réaction de l'isocyanate de phényle et II, ce qui dans ce cas ne peut s'expliquer que par la formation de l'intermédiaire IV.

La décomposition de IV observée est à rapprocher de la décomposition analogue des germa-2 azétidines ([1], [2]) qui conduit transitoirement à une germa-imine

$$Ph_2Ge\text{(cycle)}N\text{-}Me \longrightarrow (Ph_2Ge{=}NMe) + {>}C{=}C{<}$$

et s'explique dans le cadre de l'instabilité généralement observée pour les cycles fonctionnels à quatre chaînons du germanium [7].

D'autres réactions d'insertion sur les liaisons Ge—N des cyclodigermazanes ont été étudiées (PhCHO, CS_2). La monoinsertion n'est pas observée, si l'on part des quantités stœchiométriques (rapport molaire 1/1), on obtient les produits de décomposition du produit de diaddition et il reste la moitié du cyclodigermazane de départ.

Le benzaldéhyde conduit aux imines correspondantes et au germoxane *via* la germanone transitoire

$$Ph_2Ge(NR)_2GePh_2 + 2\,PhCHO \longrightarrow \left[Ph_2Ge(N(R)\text{-}CH(Ph)\text{-}O)_2GePh_2\right] \longrightarrow 2(Ph_2Ge{=}O) + 2PhCH{=}NR \quad (R{=}Me, Ph)$$

$$2(Ph_2Ge{=}O) \longrightarrow (Ph_2GeO)_3$$

Dans l'action du sulfure de carbone, il a été possible d'isoler de l'isothiocyanate de méthyle

$$Ph_2Ge(NMe)_2GePh_2 + 2CS_2 \longrightarrow 2(Ph_2Ge{=}S) + 2\,MeNCS$$

$$2(Ph_2Ge{=}S) \longrightarrow \frac{2}{n}(Ph_2GeS)_n \quad (n{=}2,3)$$

Ces mêmes sulfures sont obtenus lors du clivage des liaisons Ge—N des cyclodigermazanes par H_2S :

$$Ph_2Ge\langle N(Me) \rangle_2 GePh_2 \xrightarrow{H_2S} (Ph_2GeS)_n + MeNH_2, H_2S$$

(n=2, 3)

Leurs constantes sont conformes aux données bibliographiques [8].

L'étude de l'insertion de l'isothiocyanate de phényle sur les cyclodigermazanes est en cours.

Ces réactions seront décrites dans un prochain mémoire ainsi que les réactions sur l'oxyde d'éthylène et les nitrones.

En conclusion, bien que nous n'ayons jamais pu dans ces réactions mettre en évidence la formation thermo-induite de germa-imine à partir de cyclodigermazane, ces mêmes cyclodigermazanes se comportent dans les réactions d'addition sur les isocyanates comme des germa-imines potentielles.

Ces réactions permettent en outre d'engendrer facilement dans le milieu les germanones ou germathiones, caractérisées sous forme polycondensées, à partir des cyclodigermazanes correspondants et des réactifs appropriés.

(*) Reçue le 18 juillet 1979, acceptée le 17 septembre 1979.

[1] M. Rivière-Baudet, P. Rivière et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 154, 1978, p. C23.

[2] M. Rivière-Baudet, P. Rivière, J. Satgé et G. Lacrampe, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 98, 1979, p. 42.

[3] J. Satgé, M. Lesbre et M. Baudet, *Comptes rendus*, 259, série C, 1964, p. 4733.

[4] M. Rivière-Baudet et J. Satgé, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1356.

[5] W. Fink, *Helv. Chim. Acta*, 45, 1962, p. 1081.

[6] P. Rivière, A. Cazes, A. Castel, M. Rivière-Baudet et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 155, 1978, p. C58.

[7] M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, *The Organic Compounds of Germanium*, Wiley Interscience, New York, N. Y., 1971.

[8] M. C. Henry et W. E. Davidson, *Can. J. Chem.*, 41, 1963, p. 1276.

Laboratoire de Chimie des Organominéraux,
E.R.A. du C.N.R.S. n° 829, Université Paul-Sabatier, 31077 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydroborations : sur de nouvelles voies d'accès aux aryl-4 chromanols-3 et aux chromanne diols-3.4.* Note (*) de **Serge Kirkiacharian, Jean-Daniel Brion** et **Pierre Reynaud**, présentée par Marc Julia.

L'hydroboration suivie d'oxydation par l'eau oxygénée alcaline de diverses aryl-4 coumarines permet d'accéder aux aryl-4 chromanols-3 correspondants. L'application de cette même réaction à l'hydroxy-3 coumarine forme un mélange de chromanne diols-3.4 *cis* et *trans*.

Hydroboration followed by alkaline hydrogen peroxide oxidation of some 4-aryl coumarins forms the corresponding 3-hydroxy 4-aryl chromans. Application of this same reaction to 3-hydroxy coumarin gives a mixture of cis *and* trans *3,4-dihydroxychromans.*

Au cours de précédents travaux ([1], [2]), nous avons montré que l'hydroboration suivie d'oxydation par l'eau oxygénée alcaline de la coumarine **1** permet d'accéder à l'hydroxy-3 chromanne **2** selon le schéma I ci-dessous :

1- B_2H_6
2- NaOH, H_2O_2

1 **2**

Schéma I

L'application de cette réaction aux coumarines substituées sur la position 4 par un reste aryle **6** n'avait pas encore été envisagée et devait *a priori* conduire aux chromanols-3 correspondants **7** substitués en position 4, difficilement accessibles par d'autres voies.

Par ailleurs, une précédente tentative en vue d'obtenir des chromanne diols-3.4 **4** par hydroboration de l'hydroxy-4 coumarine **3** s'était soldée par un échec et avait conduit au chromanol-3 **5** (schéma II). Ce résultat inattendu avait été interprété par la participation de l'hydroxyle en 4 ([1], [2]); en revanche, si l'hydroxyle se trouvait sur le sommet 3 comme dans le cas de l'hydroxy-3 coumarine **8**, une telle participation ne pouvait se dérouler et la réaction devait nécessairement conduire à un diol-3.4.

1- B_2H_6
2- NaOH, H_2O_2

3 **4** **5**

Schéma II

C'est afin de vérifier l'ensemble de ces hypothèses que ces diverses molécules ont été étudiées.

En tant que coumarines substituées sur la position 4 **6**, nous avons retenu la méthoxy-7 phényl-4 coumarine **6** *a* et la diméthoxy-5.7 phényl-4 coumarine **6** *b* obtenues par méthy-

lation à l'aide du sulfate de diméthyle au sein de l'acétone anhydre en présence de carbonate de potassium sec, des dérivés hydroxylés correspondants [3].

L'hydroboration suivie d'oxydation par l'eau oxygénée en milieu alcalin de **6** *a* et **6** *b*, conduit à l'hydroxy-3 méthoxy-7 phényl-4 chromanne **7** *a* et au diméthoxy-5.7 hydroxy-3 phényl-4 chromanne **7** *b*, avec des rendements voisins de 30 % (schéma III).

6 → 7 (1- B_2H_6 ; 2- NaOH, H_2O_2)

Schéma III

6 *a*, **7** *a* : $R_1 = OCH_3$, $R_2 = H$; **6** *b*, **7** *b* : $R_1 = R_2 = OCH_3$.

La structure des deux chromanols **7** *a* et **7** *b* a été résolue grâce aux spectres infrarouges caractérisés par l'absence de la bande carbonyle lactonique vers 1 720 cm^{-1} et la présence d'une bande hydroxyle à 3 750 cm^{-1}, ainsi que par les spectres de masse qui présentent le pic moléculaire et par les spectres de RMN^{1}H. En outre, les dérivés ont donné des analyses C et H conformes à la théorie.

Le tableau I représente les valeurs des déplacements chimiques, exprimés en parties par million, des protons dans les composés **7** *a* et **7** *b*, en accord avec les structures proposées. Malgré l'utilisation d'un spectromètre RMN^{1}H 220 MHz, les spectres, dans la région des protons H2, H3 et H4, n'ont pu être résolus et ne nous ont pas permis de déduire la stéréochimie de ces molécules.

TABLEAU I

Composé	δ_{OH}	δ_{OCH_3} en 5	δ_{OCH_3} en 7	$\delta_{H2\alpha\ H2\beta}$ H3 et H4	$\delta_{aromatiques}$ Noyau chromanne	$\delta_{aromatiques}$ Phényl-4
7 *a*.	2,1	–	3,8	4-4,3	6,4-6,9	7-7,5
	1*H*		3*H*	4*H*	3*H*	5*H*
7 *b*.	2,3	3,5	3,7	3,8-4,4	6-6,3	6,9-7,5
	1*H*	3*H*	3*H*	4*H*	2*H*	5*H*

Les spectres ont été enregistrés sur un appareil « Varian T60 »; les composés ont été dissous dans le deutériochloroforme avec le tétraméthylsilane comme référence interne.

Le tableau II ci-après indique les caractéristiques physiques des chromanols-3 obtenus.

TABLEAU II

Composé	Analyses	R_2	R_1	Phényl-4 chromanols-3 F (°C)
7 *a*.	$C_{16}H_{16}O_3$	OCH_3	H	96 (benzène-hexane)
7 *b*.	$C_{17}H_{18}O_4$	OCH_3	OCH_3	103 (benzène-hexane)

De même, l'application de cette réaction (hydroboration suivie d'oxydation par l'eau oxygénée alcaline) à l'hydroxy-3 coumarine **8** préparée selon [4], a permis d'accéder avec un rendement de 50 % à deux chromanne diols-3, *cis* **9** et *trans* **10** déjà décrits et préparés exclusivement à ce jour à partir du 2H-chromène par oxydation [5] (schéma IV).

1- B_2H_6
2- NaOH, H_2O_2

8 **9** **10**

Schéma IV

La structure du chromanne diol-3.4 *cis* **9** (F 136°C) (benzène-hexane) et du chromanne diol-3.4 *trans* **10** (F 102°C) (benzène-chloroforme et benzène-hexane) a été établie par comparaison avec des échantillons de référence [5] par la superposition de leur spectres infrarouges et la non-dépression du point de fusion de leur mélange.

Sur le plan expérimental, la réaction d'hydroboration a été appliquée en faisant réagir un excès d'une solution titrée de diboranne (4,5 moles par mole de dérivé coumarinique), la réaction étant poursuivie vers 45°C durant 24 h, sous azote et agitation magnétique. Tous les chromanols obtenus ont été séparés par chromatographie sur colonne de silice (solvants d'élution : chloroforme, chloroforme à 1 ‰, puis 2 % de méthanol).

Outre les perspectives qu'ouvrent ces réactions en vue de préparer divers aryl-4 chromanols-3, aryl-4 chromanones-3, ainsi que des chromanne diols-3.4 difficilement accessibles par d'autres voies, elles permettent de conduire à des dérivés apparentés au groupe des *néoflavonoïdes,* dont un certain nombre de représentants a été découvert dans la nature [6].

Leur généralisation ainsi que la synthèse de produits naturels sont actuellement en cours.

(*) Reçue le 18 juillet 1979; acceptée le 17 septembre 1979.

[1] B. S. KIRKIACHARIAN et D. RAULAIS, *Comptes rendus,* 269, série C, 1969, p. 464, et *Bull. Soc. chim. Fr.,* 1970, p. 1139.
[2] B. S. KIRKIACHARIAN, *Bull. Soc. chim. Fr.,* 1973, p. 999.
[3] *Org. Reactions,* Wiley and Sons, New York, 7, 1953, p. 1.
[4] K. N. TRIVEDI et S. SETHNA, *J. Org. Chem.,* 25, 1960, p. 1817.
[5] F. BARANTON, G. FONTAINE et P. MAITTE, *Bull. Soc. chim. Fr.,* 1968, p. 4203.
[6] W. B. EYTON, W. D. OLLIS et coll., *Tetrahedron,* 21, 1968, p. 2683, 2697, 2707.

U.E.R. de Chimie thérapeutique,
Laboratoire de Phamacie chimique, Faculté de Phamacie,
Rue Jean-Baptiste-Clément, 92290 *Châtenay-Malabry.*

COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

CONTENTS

VOLUME 289 — SECTION C



No. 8 — SESSION OF OCTOBER 15th 1979

Solid State Chemistry

The $^3A_{2g}$ term of cobalt +III can be stabilized in a D_{4h} site with a strong elongation. The $La_2Li_{0,5}Co_{0,5}O_4$ phase, whose structure is particularly favorable, illustrates very well this possibility, with a configuration for cobalt +III between low and high spin.

Analytical Chemistry

From the constant of the equilibrium $H_2O + D_2O \rightleftarrows 2HOD$ and the deuterium content of heavy water, we can show that a single technique allows one to reach the limit of the isotopic exchange at the ambient temperature. This technique consists necessarily of successive introductions of D_2O vapour followed every time by adequate vacuum.

Inorganic Chemistry

This work concerns a study on salts of thallium: sulfite, disulfite, thiosulfate and phase $Tl_2S_{1+x}O_2$ ($0 \leqq x \leqq 0{,}5$). Their preparation is specified. A description of their thermic behaviour in various atmospheres is given.

Raman spectra of Yb_2O_3, Ho_2O_3, Y_2O_3 and Sc_2O_3 single crystals (sesquioxides with lanthanide C-type structure) are given. An interpretation based upon the analogy with previously studied Raman spectrum of Er_2O_3 single crystal (oxide with the same C-type structure) is proposed.

COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLE DES ARTICLES

TOME 289 — N° 8 — SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

Séance du 15 octobre 1979

PARTIE SCIENTIFIQUE

Chimie du solide

Chimie analytique

Chimie minérale

TABLE DES ARTICLES

TOME 289 — N° 8 — SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

Séance du 15 octobre 1979

AUTEURS

CHIMIE DU SOLIDE. — *Sur une configuration électronique intermédiaire du cobalt +III.* Note (*) de **Gérard Demazeau, Michel Pouchard, Jean-François Colombet, Jean-Claude Grenier, Michaël Thomas, Léopold Fournès, Jean-Louis Soubeyroux** et **Paul Hagenmuller**, Correspondant de l'Académie.

Le terme $^3A_{2g}$ du cobalt +III peut être stabilisé en site D_{4h} par une forte élongation de l'octaèdre de coordination. Le cas particulièrement favorable de la phase $La_2Li_{0,5}Co_{0,5}O_4$ illustre pour la première fois une telle possibilité avec une configuration électronique intermédiaire entre les états à spins faible et fort.

The $^3A_{2g}$ term of cobalt +III can be stabilized in a D_{4h} site with a strong elongation. The $La_2Li_{0,5}Co_{0,5}O_4$ phase, whose structure is particularly favorable, illustrates very well this possibility, with a configuration for cobalt +III between low and high spin.

L'examen du diagramme de Tanabe-Sugano [1] montre qu'en symétrie O_h le cobalt trivalent ($3d^6$) peut comporter deux termes fondamentaux : $^1A_{1g}$ pour les valeurs de Dq/B supérieures à 2 et $^5T_{2g}$ pour celles qui lui sont inférieures. Le premier correspond à une configuration électronique à spin faible ($t_{2g}^6 e_g^0$), le second à une configuration à spin fort ($t_{2g}^4 e_g^2$).

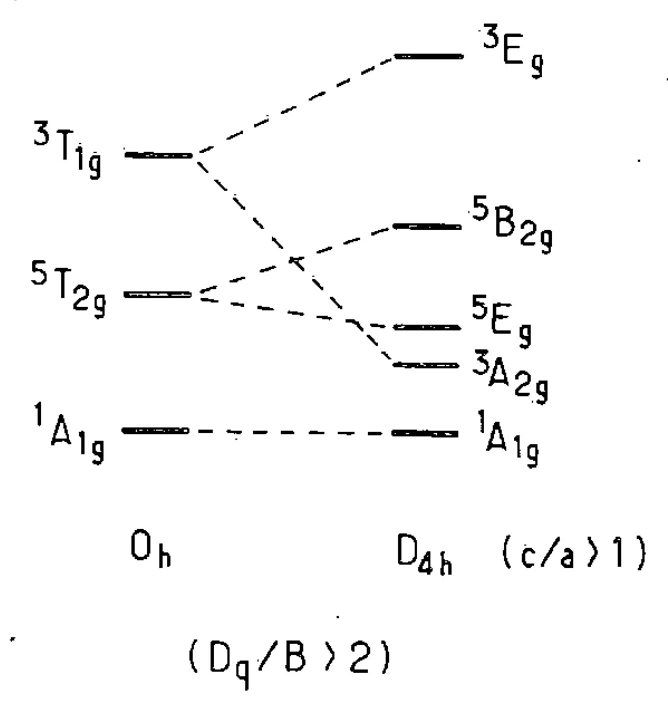


Fig. 1. — Passage du groupe O_h au groupe D_{4h} pour une configuration à spin faible du cobalt +III.

L'accroissement du champ cristallin (10 Dq), ainsi que la diminution du paramètre de Raccah B, permettent donc de stabiliser le terme $^1A_{1g}$. Si en première approximation on prend comme valeur de B celle relative à l'ion libre ($B_0 = 1\,065\ cm^{-1}$ [2]), on peut prévoir pour des valeurs du champ cristallin supérieures à $20\,000\ cm^{-1}$ une transition thermique $^1A_{1g} \rightarrow {}^5T_{2g}$. Les perovskites oxygénées $LnCoO_3$ (Ln = terre rare) dans lesquelles la symétrie du cobalt +III est voisine de O_h avec un champ cristallin de cet ordre comportent une transition entre les deux états de spin ([3], [4]).

Le terme $^3T_{1g}$, d'énergie relativement élevée en symétrie O_h, éclate en $^3A_{2g}$ et ^3E_g dans un champ D_{4h}. Si l'octaèdre de coordination s'allonge suffisamment, le niveau $^3A_{2g}$ peut être considérablement stabilisé (*fig.* 1). Il peut être totalement peuplé à 0 K s'il devient le niveau fondamental, sinon il se peuple au fur et à mesure que la température augmente ([5], [6]).

La structure K_2NiF_4 constituée d'un empilement alterné de couches perovskite et NaCl favorise l'apparition de distorsions de type D_{4h} pour le cation en site octaédrique. Nous

avons porté notre choix sur la phase $La_2Li_{0,5}Co_{0,5}O_4$, susceptible de comporter des liaisons Co—O très fortes mais faibles selon l'axe perpendiculaire, en raison du caractère bidimensionnel de la structure, mais aussi parce que les liaisons Li—O sont peu covalentes.

$La_2Li_{0,5}Co_{0,5}O_4$ est obtenu par calcination des nitrates correspondants à 820°C. Li_2O se sublimant dès cette température, on utilise un excès de $LiNO_3$ de 30 %. Le degré

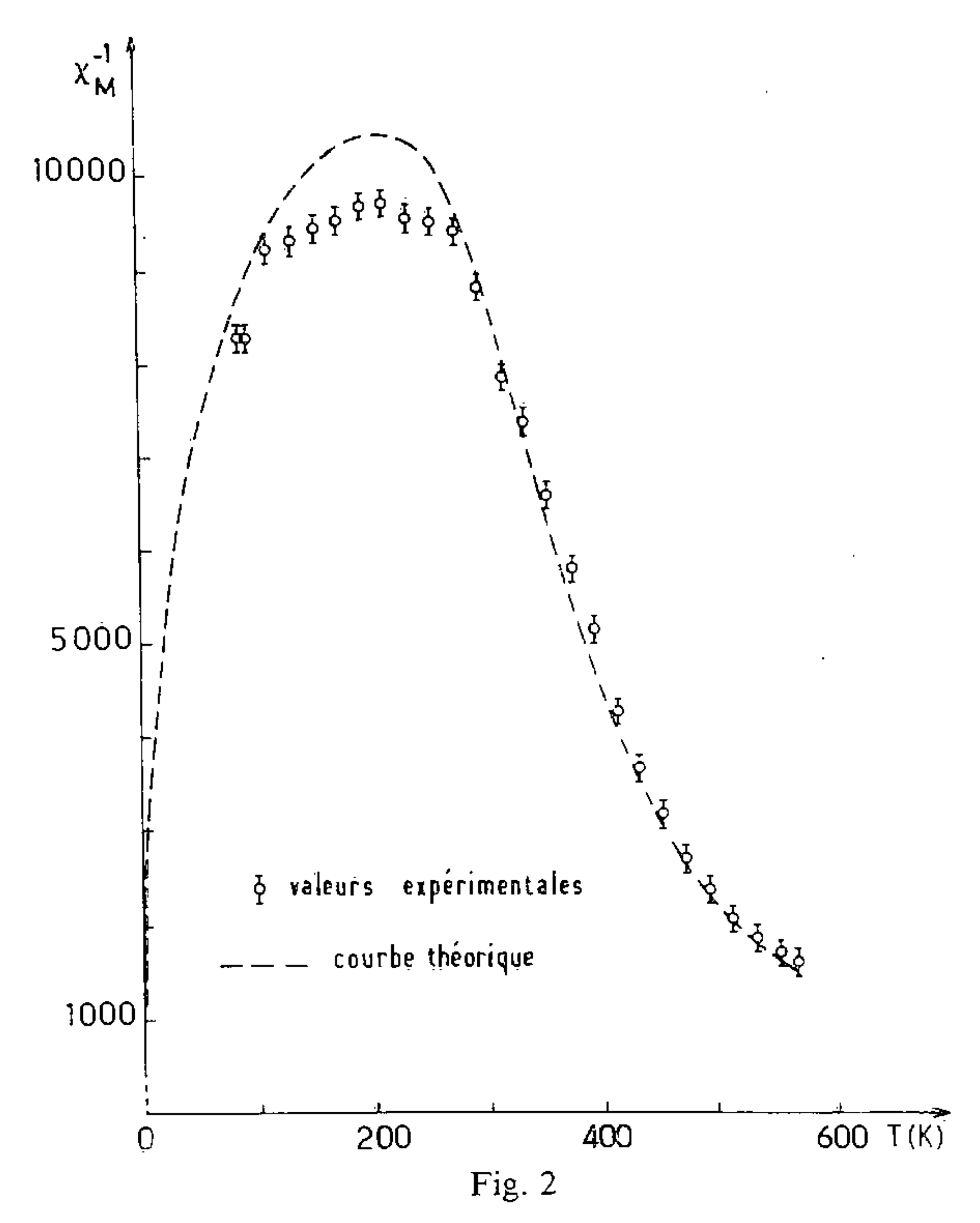


Fig. 2

d'oxydation du cobalt, déterminé par analyse chimique, s'avère égal à $3,00 \pm 0,02$. Cette phase avait été préparée antérieurement par G. Blasse à température plus élevée avec un léger déficit en oxygène ([7], [8]).

Le diffractogramme de la phase $La_2Li_{0,5}Co_{0,5}O_4$ caractérise une structure K_2NiF_4. Le spectre Guinier a été indexé avec une maille quadratique plus grande que la maille usuelle de paramètres $a = a_0\sqrt{2} \simeq 5,350$ Å, $c = c_0 = 12,61$ Å, traduisant un ordre lithium-cobalt dans les couches perovskite.

L'étude de la susceptibilité magnétique de $La_2Li_{0,5}Co_{0,5}O_4$ à la balance de Faraday entre 77 et 600 K révèle un comportement paramagnétique dont la variation thermique est donnée à la figure 2. Elle passe par un minimum entre 160 et 250 K. Ce comportement s'interprète aisément par le passage d'un certain nombre d'atomes de cobalt trivalent du terme fondamental $^1A_{1g}$ aux termes $^3A_{2g}$ et ^5E_g (issu de $^5T_{2g}$) auxquels correspondent des configurations à spin intermédiaire, puis à spin fort. A basse température l'existence de quelques ions cobalt magnétiques (de l'ordre de 0,01 %) dus vraisemblablement à un léger désordre cationique infléchit la courbe vers de faibles valeurs de χ_M^{-1}.

Une étude radiocristallographique à haute température (300 K < T < 600 K) laisse apparaître une augmentation importante du paramètre c [7]. Une étude par diffraction neutronique montre qu'elle correspond à un accroissement de la distorsion moyenne des octaèdres (CoO_6) (tableau I). Un tel phénomène peut difficilement s'expliquer par un simple

TABLEAU I

T(K)	300	380	450	515	600
a_0(Å)	3,784	3,788	3,790	3,790	3,790
c_0(Å)	12,624	12,648	12,685	12,734	12,826
z(O en 4e)	0,172	0,172	0,173	0,174	0,175
Co – O (Å) axiale	2,171	2,179	2,193	2,212	2,246
Co – O (Å) (a) équat.	1,892	1,894	1,895	1,895	1,895

(a) En prenant en première approximation $(Co-O)_{eq}=a_0/2$.

passage de l'état $^1A_{1g}$ à ^5E_g, l'ion cobalt à spin fort ($t_{2g}^4 e_g^2$) comportant une répartition électronique relativement isotrope. En revanche pour une transition $^1A_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ l'apparition d'ions cobalt à spin intermédiaire ($d_{zx}^2 d_{yz}^2 d_{xy}^1 d_{z^2}^1 d_{x^2-y^2}^0$) donne naissance à une

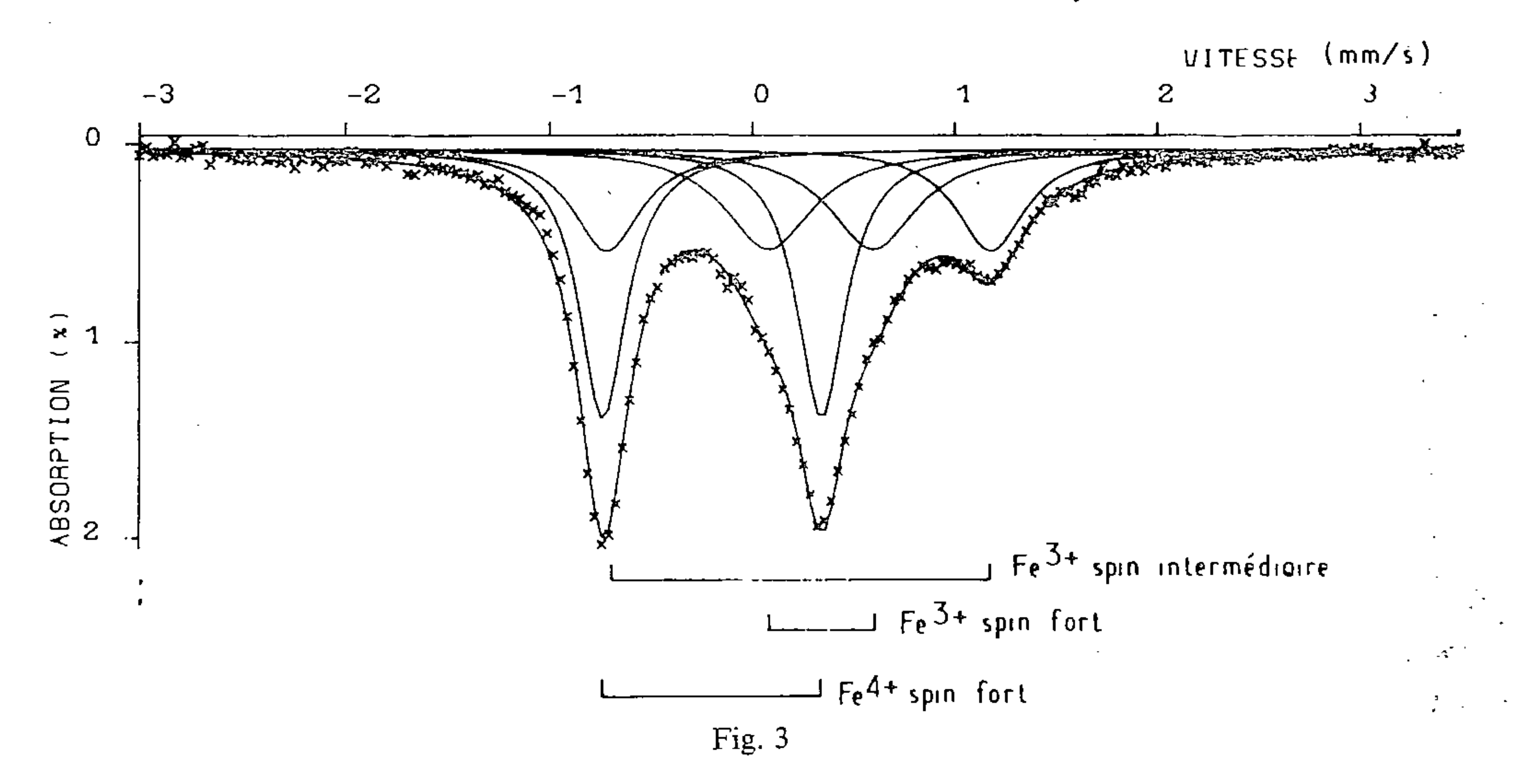


Fig. 3

distorsion comparable à celle observée pour un effet Jahn-Teller [par exemple celui du nickel +III à spin faible dans $La_2Li_{0,5}Ni_{0,5}O_4$ ([7], [9])].

Compte tenu de la précision des mesures de susceptibilité, les points expérimentaux de la courbe $\chi_M^{-1}=f(T)$ sont bien représentés si on admet pour χ_M une équation de la forme (u.e.m. C.G.S.) :

$$\chi_M = -93.10^{-6}+80.10^{-6}+2,9\frac{10^{-3}}{T}+\frac{1}{2T}Y(T),$$

où le premier terme correspond au diamagnétisme des ions présents, le second au paramagnétisme constant de type Van Vleck dû à l'effet Zeeman du second ordre notamment pour $^1A_{1g}$, le troisième à la contribution des quelques ions magnétiques de basse température et le quatrième à une fonction de distribution de Boltzman :

$$Y(T)=\frac{3\,C_{^3A_{2g}}\exp.(-\Delta_1/0,695\,T)+10\,C_{^5E_g}\exp.(-\Delta_2/0,695\,T)}{1+3\exp.(-\Delta_1/0,695\,T)+10\exp.(-\Delta_2/0,695\,T)}.$$

La courbe expérimentale correspond sensiblement à des différences d'énergies $\Delta_1(^1A_{1g}\rightarrow {}^3A_{2g})$ et $\Delta_2(^1A_{1g}\rightarrow {}^5E_g)$ égales à 1 600 et 1 650 cm^{-1}. Les constantes de Curie

utilisées au départ pour le calcul ($C_{^3A_{2g}} \simeq 1,35$, $C_{^5E_g} \simeq 3,8$) sont celles proposées par certains d'entre nous pour la phase $Sr_2Co_2O_5$ [6].

Une étude par résonance Mössbauer a également été effectuée sur la phase $La_2Li_{0,5}Co_{0,5}O_4$ dopée par ^{57}Fe. A 300 K trois types de sites peuvent être définis (tableau II) (*fig.* 3). L'un (site C) caractérise Fe^{3+} à spin fort ($t_{2g}^3 e_g^2$) l'éclatement quadrupolaire est faible. Le site A peut être attribué à des ions Fe^{4+} à spin fort ($t_{2g}^3 e_g^1$) sur la

TABLEAU II

Paramètres Mössbauer

Site	δ(mm.s^{-1})	Δ(mm.s^{-1})
A.	$-0,19 \pm 0,01$	$1,08 \pm 0,02$
B.	$+0,25 \pm 0,02$	$1,84 \pm 0,09$
C.	$+0,37 \pm 0,05$	$0,61 \pm 0,09$

base d'une étude indépendante effectuée sur $Sr_{0,5}La_{1,5}Li_{0,5}Fe_{0,5}O_4$ [10]. La formation des ions Fe^{4+} résulterait d'un échange Fe^{3+} (spin fort) + Co^{3+} (spin faible) $\rightarrow Fe^{4+} + Co^{2+}$ (spin fort) favorisé par l'anisotropie du site. Les ions en site B comportent un déplacement chimique intermédiaire entre ceux de Fe^{3+} à spin fort et à spin faible, le fort éclatement quadripolaire caractérisant une distorsion locale importante et une distribution électronique anisotrope. La configuration électronique $(d_{xz} d_{yz})^3 d_{xy}^1 d_{z^2}^1 d_{x^2-y^2}^0$ correspondrait alors à un terme ^4E_g [11]. Dans $La_2Li_{0,5}Co_{0,5}O_4$ ces ions B occuperaient naturellement des octaèdres pourvus normalement par le cobalt à configuration intermédiaire.

En conclusion, on peut dire qu'à haute température le cobalt + III comporte partiellement un état de spin intermédiaire $^3A_{2g}$ stabilisé par la distorsion D_{4h}. La configuration électronique est alors voisine de celle observée par B. W. Dale et coll. ([12], [13]) pour le fer + II dans les phthalocyanines.

(*) Remise le 24 septembre 1979.

[1] B. N. FIGGIS, *Introduction to Ligand Fields*, Wiley, 1966.

[2] D. SUTTON, *Electronic Spectra of Transition Metal Complexes*, McGraw Hill, 1968.

[3] M. MAREZIO, J. P. REMEIKA et P. D. DERNIER, *Acta Cryst.*, B 26, 1970, p. 2008.

[4] G. DEMAZEAU, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, 9, 1974, p. 202.

[5] G. DEMAZEAU, Ph. COURBIN, G. LE FLEM, M. POUCHARD, P. HAGENMULLER, J. L. SOUBEYROUX, I. G. MAIN et G. A. ROBINS, *Nouv. J. Chim.*, 3, (3), 1979, p. 171.

[6] J. C. GRENIER, S. GHODBANE, G. DEMAZEAU, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, 14, 1979, p. 831.

[7] G. BLASSE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1965, p. 2683.

[8] G. BLASSE, *J. Appl. Phys.*, 36, 1965, p. 879.

[9] G. DEMAZEAU, M. POUCHARD, J. L. MARTY, Th. ROJO, M. THOMAS et P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.* (en cours de parution).

[10] G. DEMAZEAU, M. POUCHARD, J. F. COLOMBET, M. THOMAS, F. MENIL, L. FOURNES et P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* (en cours de parution).

[11] G. DEMAZEAU, M. POUCHARD, J. C. GRENIER et P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* (en cours de parution).

[12] B. W. DALE, R. J.-P. WILLIAMS, C. E. JOHNSON et J. L. THORP, *J. Chem. Phys.*, 48, (8), 1968, p. 3441.

[13] B. W. DALE, R. J.-P. WILLIAMS, P. R. EDWARDS et C. E. JOHNSON, *J. Chem. Phys.*, 49, (8), 1968, p. 3445.

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.,
Université de Bordeaux-I, 351, *cours de la Libération*, 33405 *Talence Cedex.*

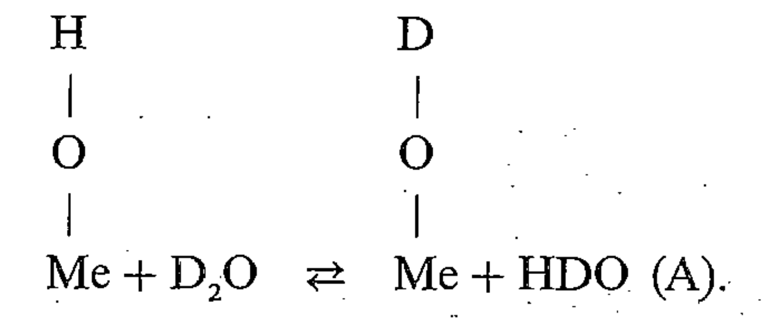
CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur la technique d'échanges isotopiques des hydrogènes hydroxyliques des solides hydratés en vue d'examens infrarouges.* Note (*) de **Pierre-Claude Versaud** et **Jeanine Lenoir**, présentée par Gaston Charlot.

En partant de la constante de l'équilibre $H_2O + D_2O \rightleftarrows 2HOD$ et du taux en deutérium de l'eau lourde, il est possible d'établir qu'à température ambiante, une seule technique permet d'atteindre la limite de l'échange isotopique. Elle consiste en des admissions successives de vapeur de D_2O suivies d'évacuations sous vide répétées.

From the constant of the equilibrium $H_2O + D_2O \rightleftarrows 2HOD$ and the deuterium content of heavy water, we can show that a single technique allows one to reach the limit of the isotopic exchange at the ambient temperature. This technique consists necessarily of successive introductions of D_2O vapour followed every time by adequate vacuum.

Si, sur un solide hydraté, le remplacement des hydrogènes hydroxyliques par des atomes de deutérium de la vapeur d'eau lourde est effectué à température ambiante, il permet un examen infrarouge immédiat en présence de phase gazeuse. Les échantillons à deutérier ayant été préalablement dégazés sous vide à température ambiante pendant quelques heures, la technique d'échange classique, utilisée ici, consiste à les exposer à de la vapeur d'eau lourde six à huit fois quelques minutes en l'espace de 30 mn. Chaque exposition est suivie d'un dégazage rapide [1]. L'évaporateur rempli d'eau lourde presque pure est thermorégularisé au voisinage de la température ambiante. On atteint grâce à ce protocole la limite de l'échange isotopique.

Le mécanisme de l'échange peut être résumé par l'équation



$$\begin{array}{c} H \\ | \\ O \\ | \\ Me \end{array} + D_2O \rightleftarrows \begin{array}{c} D \\ | \\ O \\ | \\ Me \end{array} + HDO \quad (A).$$

Dès le début de l'adsorption de D_2O, une bande supplémentaire apparaît sur le spectre du solide entre 1 420 et 1 440 cm^{-1}. Elle a été attribuée à la vibration de déformation de HOD [2]. Différents résultats d'échanges isotopiques figurent dans ([3], [4], [5]).

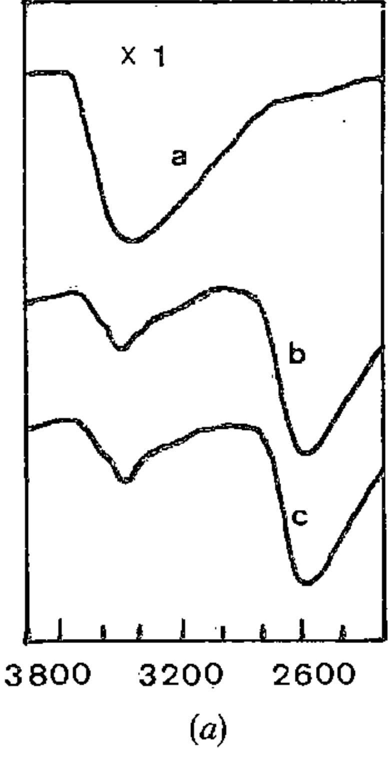
Ici, nous nous intéresserons plus particulièrement aux facteurs de l'équilibre qui règlent le mécanisme d'échange mis en jeu ci-dessus dans le cas d'une alumine.

Partie expérimentale. — L'alumine θ produite par la méthode du chalumeau (Degussa) a une surface spécifique de 50 $m^2.g^{-1}$. Les échantillons de diamètre 19 mm et de masse inférieure à 20 mg, sont des disques transparents obtenus par compression de poudre (330 MPa). Ils sont dégazés à température ambiante sous un vide dynamique de 10^{-4} Torr pendant 4 h (*fig.* 1 *a*). Les échanges isotopiques ont été effectués suivant le protocole défini plus haut sous une pression de 20 Torr d'eau lourde à 99,98 % d'enrichissement (C.E.A.).

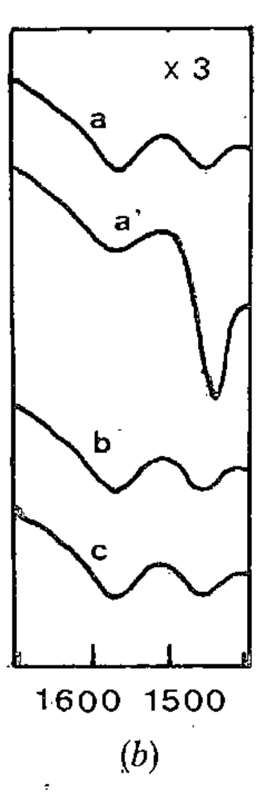
Les spectres sont réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge « Perkin Elmer 521 » dont le système optique est balayé par un courant d'azote sec. Une cellule de référence de même longueur que la cellule de mesure permet de compenser le spectre de la phase gazeuse. Après détermination du maximum de la bande de déformation HOD, on suit, à cette fréquence, l'évolution de ce maximum en fonction du temps.

Le spectre réalisé après huit cycles d'adsorption-désorption de D_2O, montre que l'échange isotopique est partiel (*fig.* 1 *b*) puisqu'il laisse subsister à l'équilibre une bande à 3 500 cm^{-1}.

En présence de D_2O adsorbée, une bande caractéristique de HOD adsorbée à 1 440 cm^{-1} figure sur le spectre et elle correspond à la bande de déformation de l'eau moléculaire à 1 635 cm^{-1} [9]. La valeur de cette fréquence montre que cette eau physisorbée est très proche de l'état liquide (ν_2 H_2O = 1 640 cm^{-1}) donc condensée polymoléculairement sur la surface.



(*a*)



(*b*)

Fig. 1. — Spectres d'adsorption d'une alumine θ au cours de l'échange. *a*, limite d'échange non atteinte; *b*, après huit cycles d'échange, la limite d'échange est atteinte; *c*, après 10 cycles d'échange, la limite d'échange est atteinte.

L'intensité de cette bande de déformation HOD augmente pendant 2 mn, après la mise au contact de D_2O vapeur puis elle demeure constante. Elle disparaît quelques minutes après la remise sous vide, quel que soit le cycle d'adsorption-désorption considéré donc HOD est toujours physisorbé. Plus le nombre d'échanges augmente, plus l'intensité de cette bande diminue jusqu'à ce que l'équilibre d'échange soit atteint (*fig.* 2). Son intensité reste alors constante, quel que soit le nombre d'échanges supplémentaires effectués et quelle que soit leur durée. Ainsi, après 72 h de contact avec D_2O vapeur, l'intensité de la bande HOD reste identique à celle obtenue après le 10e échange (2 mn de contact) ainsi que le taux d'échange de l'alumine (20 mn de contact au total) (*fig.* 1 *c*).

La figure 2 présente également l'évolution de densité optique de la bande HOD en fonction du nombre d'échanges pour une silice aérosil non poreuse et pour une silice chromatographique poreuse (1 428 et 1 434 cm^{-1}) de surfaces spécifiques respectives 240 et 1 096 $m^2.g^{-1}$ dont l'échange a été publié antérieurement [8].

L'aspect cinétique du phénomène s'explique immédiatement : les mélanges H_2O-D_2O se mettent en équilibre en moins de 20 s [7].

Par contre, l'équilibre de chaque cycle d'échange semble lié uniquement à la quantité de HOD adsorbée. On peut écrire à l'équilibre :

— sur le solide :

(B) $$HOD_{\text{physisorbé}} \rightleftarrows HOD_{\text{vapeur}};$$

— au niveau de l'évaporateur :

(C) $$HOD_{\text{vapeur}} \rightleftarrows HOD_{\text{liquide}}.$$

Si on considère l'équilibre

(D) $$H_2O_{\text{liquide}} + D_2O_{\text{liquide}} \rightleftarrows 2\,HOD_{\text{liquide}},$$

il est possible de calculer à partir de la constante de l'équilibre (D) et du taux en deutérium de l'eau lourde placée dans l'évaporateur (99,8 %) les fractions molaires respectives des trois constituants et d'en déduire leurs pressions partielles dans la vapeur. Les différences

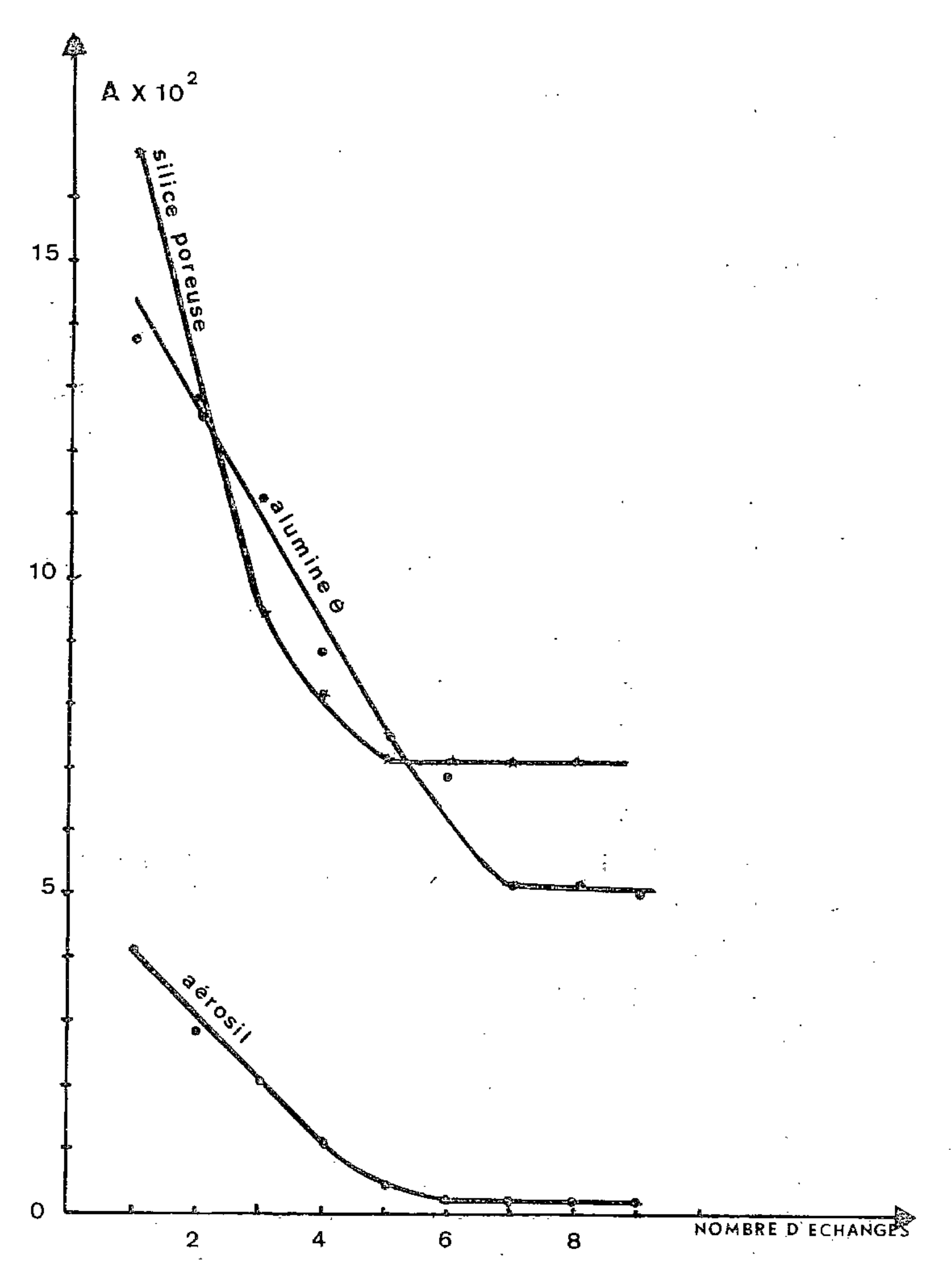


Fig. 2. — Variations d'intensité de la bande de déformation HOD (1 440 cm⁻¹) en fonction du nombre d'échanges.

des tensions de vapeur entre D_2O, HOD et H_2O entraînent un effet de séparation, caractérisé par le facteur de séparation α. Le calcul de ce dernier permet de vérifier nos résultats. La valeur de α 1,079 est située entre la valeur théorique à 25°C et la valeur expérimentale 1,081 [6] dans le cas où les calculs sont effectués à cette température où $K_{(D)}$ vaut 3,27 avec $P_{H_2O} = 23{,}76$ Torr, $P_{D_2O} = 20{,}51$ Torr, $P_{HOD} = 22{,}135$ Torr.

L'alumine θ désorbée sous vide à température ambiante contient environ 2,8 % de son poids d'eau dont la dernière partie s'élimine sous vide à 750°C [10]. Nous allons montrer la nécessité de plusieurs cycles d'échange.

TABLEAU

	Fractions molaires dans le liquide	Fractions molaires dans la vapeur	Pressions partielles (Torr)	$\alpha = \frac{(H/D)\ gaz}{(H/D)\ liquide}$
HOD	$3{,}998.10^{-3}$	$4{,}314.10^{-3}$	$8{,}85.10^{-2}$	
D_2O	$9{,}96\ .10^{-1}$	$9{,}957.10^{-1}$	20,428	1,079
H_2O	9.10^{-7}	$1{,}04\ .10^{-6}$	$2{,}1.10^{-5}$	

Supposons que l'échantillon ait pour mesure 20 mg et que par défaut (*fig.* 1 *b*, *c*) les 3/4 de l'eau qu'il contient soit échangeable. Il devra échanger $4{,}2.10^{-4}$ g d'eau, soit $2{,}333.10^{-5}$ moles (sous forme de groupes hydroxyle ou d'eau moléculaire fortement physisorbée).

Si l'échange a lieu suivant les équations (A) et (D), il produira $4{,}666.10^{-5}$ moles de HOD. Si on admet l'existence des équilibres (B), (C), (D) et la validité de la constante d'équilibre pour H_2O physisorbée, on peut obtenir à partir des fractions molaires (tableau) le nombre de moles de D_2O et de H_2O fixées sur le solide à l'équilibre respectivement $1{,}162.10^{-2}$ et $1{,}050.10^{-8}$ moles. L'alumine devra donc adsorber $1{,}167.10^{-2}$ moles de mélange pour être deutériée à 75 %, ce qui, ramené à H_2O, correspondrait à une adsorption de 210 mg H_2O, i. e. plus de 10 fois sa propre masse alors que l'alumine θ de surface 50 $m^2.g^{-1}$ ne physisorbe sous une pression de 24 Torr de H_2O qu'environ 15 % de sa masse d'eau. L'échange est donc impossible à réaliser en un seul cycle : l'échantillon physisorbe instantanément un nombre de moles de H_2O, D_2O et HOD compatibles avec les pressions partielles fixées par la température de l'évaporateur et avec sa propre température, en même temps l'échange isotopique produit de nouvelles molécules HOD qui restent physisorbées. Dès que la fraction molaire de HOD atteint la valeur de $3{,}998.10^{-3}$ qui correspond à l'équilibre à 25°C, ce dernier est réalisé sur le solide et simultanément avec la vapeur de l'enceinte, l'échange isotopique se trouve alors bloqué. Ce dernier peut être réalisé en un seul cycle, seulement si la quantité de HOD produite par l'échange est compatible avec la quantité d'eau que le solide peut physisorber.

Ainsi, les silices poreuses [8], les zéolithes et les argiles à structure caniculée [9] physisorbent beaucoup plus d'eau que les oxydes non poreux, l'échange isotopique atteint sa limite en un nombre de cycles moins important que sur ces derniers.

(*) Remise le 24 septembre 1979.

[1] H. A. BENESI et A. C. JONES, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 179.
[2] V. A. NIKITIN, A. N. SIDOROV et A. V. KARYAKIN, *Zh. Fiz. Kkim.*, 30, 1956, p. 117.
[3] L. H. LITTLE, *I.R. Spectroscopy of Adsorbed Species*, Academic Press, London, 1966.
[4] M. L. HAIR, *I.R. Spectroscopy in Surface Chemistry*, M. Dekker, New York, 1967.
[5] A. V. KISELEV et V. I. LYGIN, *I.R. Spectra of Surface Compounds*, J. Wiley and Sons, New York, 1975.
[6] R. L. COMBS, J. M. GOOGIN et H. A. SMITH, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 1000.
[7] P. PASCAL, *Chimie Minérale*, Masson, Paris, 1 1956, p. 846.
[8] P. C. VERSAUD, Z. EL RASSI et M. PORTHAULT, *Analusis*, 6, n° 3, 1978, p. 98.
[9] P. C. VERSAUD, *Thèse d'État*, Lyon, 1973.

P. C. V. : *E.R.A.* 474, *Laboratoire de Chimie analytique III, U.E.R. de Chimie-Biochimie,*
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918, 69621 *Villeurbanne;*
J. L. : *E.R.A.* 300, *Laboratoire de Chimie appliquée et de Génie chimique, U.E.R. de Chimie-Biochimie,*
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918, 69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude de sels renfermant du thallium, du soufre et de l'oxygène.* Note (*) de **Michèle Tudo, Joseph Tudo** et **Bruno Dermigny**, transmise par Georges Champetier.

Ce travail porte sur l'étude des sels de thallium : sulfite, disulfite, thiosulfate et phase $Tl_2S_{1+x}O_2 (O \leqq x \leqq 0,5)$. Il a permis de préciser leur préparation et d'en isoler pour la première fois. Leur comportement thermique dans diverses atmosphères est décrit.

This work concerns a study on salts of thallium : sulfite, disulfite, thiosulfate and phase $Tl_2S_{1+x}O_2$ $(0 \leqq x \leqq 0,5)$. Their preparation is specified. A description of their thermic behaviour in various atmospheres is given.

Dans le cadre de nos travaux sur les sulfures de thallium et notamment sur leur oxydation, nous avons été amenés à mieux connaître certains sels de thallium contenant du soufre et de l'oxygène, en particulier le sulfite, le disulfite, le thiosulfate et la phase Tl_2SO_2. Le comportement de ces différents composés en atmosphère contrôlée n'a pas été, à notre connaissance, étudié en dehors de l'oxydation de Tl_2S sous différentes pressions d'oxygène ([1], [2]).

SUR LE SULFITE Tl_2SO_3. — Il peut être préparé par action du dioxyde de soufre sur une solution de carbonate de thallium, ou mieux directement sur le carbonate chauffé à 80°C. La ressemblance de son spectre X avec celui du sulfate de thallium I a permis de montrer que Tl_2SO_3 cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres suivants [3] :

$$a = 7,53 \mp 0,03 \text{ Å},$$
$$b = 10,43 \mp 0,03 \text{ Å},$$
$$c = 5,89 \mp 0,02 \text{ Å}.$$

Sous oxygène, Tl_2SO_3 évolue progressivement, dès 100°C, en Tl_2SO_4. Sous hydrogène, la réaction débute à 300° et conduit au thallium métal à 700°, après passage par le sulfure Tl_2S vers 480°C.

SUR LE DISULFITE $Tl_2S_2O_5$. — En modifiant les conditions opératoires mises en œuvre pour la préparation du sulfite, Tranquard [4] a pu isoler ce disulfite. Cependant, au lieu de le cristalliser sous vide, nous avons préféré laisser évaporer la solution sous courant de SO_2, vers 50°C, dans un four : cette technique conduit de façon sûre au disulfite pur.

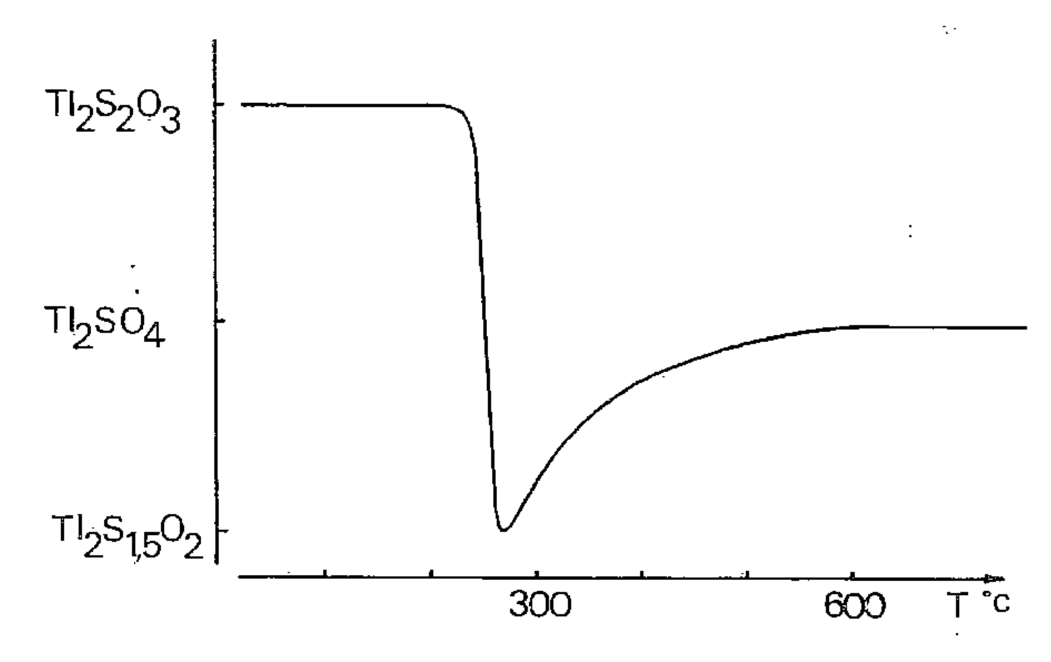
Stable sous SO_2 jusque 110°, il se dégrade facilement sous oxygène ou sous hélium dès 30°C pour donner le sulfite Tl_2SO_3.

SUR LA PHASE Tl_2SO_2. — Signalée par Hippel [5] lors de l'oxydation de Tl_2S, à 250°C, sous une pression de 10 mmHg, elle a été à nouveau rencontrée par Reuter [6]. Nous avons adopté la préparation en tube scellé sous vide à partir de Tl_2SO_3 et Tl_2S : des mélanges de $1 - x Tl_2SO_3$ et $x Tl_2S$ sont chauffés à 180°C pendant 5 jours. L'examen radiocristallographique confirme l'existence d'un composé pur pour la valeur $x = 0,33$ soit Tl_2SO_2; de part et d'autre apparaît soit Tl_2SO_3, soit Tl_2S.

Stable à la température ambiante, à l'air sec, il évolue en atmosphère humide en donnant notamment $Tl_2S_2O_3$ et Tl_2S.

Tl_2SO_2 cristallise dans le système cubique à faces centrées ($a = 10{,}77 \mp 0{,}02$ Å; Z = 16).

Mise en évidence d'une non-stœchiométrie. — Des mélanges $2\,Tl_2SO_3 + Tl_2S + 3\,xS$ sont chauffés 5 jours, en tube scellé sous vide, à 180°C. La teinte des poudres obtenues, après trempe, passe du jaune-vert pour $x = 0$ au jaune pour $x = 0{,}5$. Les raies de leurs spectres X s'indicent bien dans le système cubique à faces centrées de Tl_2SO_2, le paramètre de la maille augmentant régulièrement avec x. Pour x supérieur à 0,5, le produit n'est plus pur, $Tl_2S_2O_3$ apparaissant. Les variations de a en fonction de x permettent de définir, pour cette température, la valeur limite $x = 0{,}50 \mp 0{,}03$ ($a = 10{,}77$ Å pour $x = 0$; $a = 11{,}34$ Å pour $x = 0{,}50$).



Sur la stabilité thermique de la phase $Tl_2S_{1+x}O_2$, l'influence du taux d'insertion sur la stabilité thermique dans différentes atmosphères a été étudiée.

Chauffé sous hélium, Tl_2SO_2 est stable jusque 480°, température à laquelle il se transforme en Tl_2S et Tl_2SO_4. Par contre, l'insertion du soufre entraîne une certaine instabilité : $Tl_2S_{1+x}O_2$ se dégrade, quel que soit x, à compter de 280° pour donner vers 440° Tl_2SO_2 et Tl_2S avec perte de SO_2.

Sous oxygène, $Tl_2S_{1+x}O_2$ évolue directement en sulfate, mais contrairement au phénomène observé sous hélium, la phase est d'autant plus stable que x est grand : ainsi Tl_2SO_2 s'oxyde avant 200°C alors qu'il faut atteindre 250°C au moins pour $Tl_2S_{1,5}O_2$.

SUR LE THIOSULFATE $Tl_2S_2O_3$. — Signalé par Reuter [1], il est préparé par double décomposition entre le sulfate de thallium I et le thiosulfate de sodium [7].

Sa structure orthorhombique [8] le rapproche de K_2SO_4 basse température. La figure reproduit la courbe thermogravimétrique enregistrée lors du chauffage sous air à 60°/h. La perte brutale de masse à 270°C par élimination de soufre, dont une partie brûle en donnant SO_2, est suivie d'un gain progressif jusque 600°C. Le résidu final correspond au sulfate Tl_2SO_4, l'intermédiaire, identifié par diffraction X après trempe ainsi qu'au moyen d'expériences en chambre à régulation de température, est la phase Tl_2SO_2 dans une composition voisine de $Tl_2S_{1,5}O_2$. Il faut noter que l'obtention de cette phase pure est délicate : elle n'apparaît en effet nettement que pour des programmes lents et des atmosphères pauvres en oxygène. Ainsi sous oxygène pur, dans les mêmes conditions, le passage du thiosulfate en sulfate est direct, la réaction débutant vers 200°C.

(*) Remise le 16 juillet 1979; acceptée le 17 septembre 1979.

[1] B. REUTER et GOEBEL, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 271, 1953, p. 321.
[2] B. REUTER et H. W. LEVI, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 291, 1957, p. 239.

[3] B. DERMIGNY, *D.E.A.*, Lille, 1973.
[4] Y. ODDON, A. TRANQUARD et C. CARANONI, *J. Appl. Crist.*, 7, 1974, p. 305.
[5] A. V. HIPPEL, F. G. CHESLEY et H. S. DENMARK, *J. Chem. Physics*, 14, 1946, p. 355.
[6] B. REUTER et H. W. LEVI, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 291, 1957, p. 254.
[7] H. Z. LECHER et E. M. HARDY, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 475.
[8] J. E. ANDERSON et B. BESSON, *Acta Cryst.*, 32, 1976, p. 2225.

Institut Universitaire de Technologie d'Amiens,
et Laboratoire de Chimie appliquée, U.E.R. Sciences,
33, *rue Saint-Leu,* 80039 *Amiens Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Spectres Raman des sesquioxydes cubiques monocristallins d'ytterbium, holmium, yttrium et scandium.* Note (*) de **Jacqueline Gouteron, Jacqueline Zarembowitch** et **Anne-Marie Lejus,** présentée par Jacques Bénard.

Les spectres Raman des sesquioxydes de lanthanides cubiques (type C) Yb_2O_3 et Ho_2O_3 sont présentés et interprétés par analogie avec celui de l'oxyde de même structure Er_2O_3 précédemment étudié. La comparaison est étendue aux oxydes Y_2O_3 et Sc_2O_3 isomorphes des précédents.

Raman spectra of Yb_2O_3, Ho_2O_3, Y_2O_3 and Sc_2O_3 single crystals (sesquioxides with lanthanide C-type structure) are given. An interpretation based upon the analogy with previously studied Raman spectrum of Er_2O_3 single crystal (oxide with the same C-type structure) is proposed.

Les sesquioxydes de terres rares peuvent exister sous trois formes cristallines différentes suivant la place du métal dans la série : hexagonaux (type A), monocliniques (type B) et cubiques (type C). Nous avons entrepris une analyse par spectrométrie de vibration d'oxydes présentant ces diverses structures. L'examen en diffusion Raman des monocristaux de type A (La_2O_3, Nd_2O_3, Pr_2O_3) [1] et B (Gd_2O_3 [2], Sm_2O_3 et Eu_2O_3) est terminé. L'étude de la corrélation existant entre l'évolution des structures et celle des spectres pour ces deux séries est en voie d'achèvement [3]. Le spectre Raman du monocristal de type C-Er_2O_3 a été interprété [4]. Le présent travail est consacré à deux autres oxydes cubiques de lanthanides Yb_2O_3 et Ho_2O_3 ainsi qu'aux composés isomorphes Y_2O_3 et Sc_2O_3.

A notre connaissance, il n'existe que trois études Raman antérieures relatives aux oxydes de structure C : celle de Schaack et Koningstein [5] concernant des monocristaux de Er_2O_3, Yb_2O_3 et Y_2O_3 dans laquelle le dénombrement des vibrations n'est pas correct; celle de Lejus et Michel [4] relative à Er_2O_3 qui modifie et complète la précédente; celle de White et Keramidas [6] portant sur des composés à l'état de poudres, qui ne propose pas d'attribution des spectres et ne mentionne pas les bandes de basse fréquence ($< 200\ cm^{-1}$).

Les monocristaux ont été élaborés par la méthode Verneuil selon une technique décrite précédemment [7]. Précisons que les températures de fusion des oxydes considérés sont comprises entre 2 400 et 2 500°C et qu'elles correspondent à la limite d'utilisation d'un chalumeau oxhydrique classique. Il est donc nécessaire de fixer au-delà des conditions normales les paramètres opératoires, en particulier la pression des gaz. Il s'ensuit dans certains cas (exemple : Sc_2O_3, F 2 480°C) une altération de la qualité optique des monocristaux (présence de bulles, existence de tensions...). Ceux-ci ont la forme de cylindres de 2 à 3 cm de long sur 1 cm de diamètre. Ils présentent un clivage parfait suivant le plan (111). Les échantillons examinés sont des plaquettes de 2 × 2 mm environ taillées selon les plans (110), (111) et (100) puis polies.

Les spectres Raman ont été enregistrés sur un appareil « Jobin-Yvon Ramanor HG 2S » équipé d'un laser à argon ionisé « Spectraphysics » (4W) Différentes fréquences excitatrices ont été utilisées pour permettre l'identification des raies de plasma et de fluorescence. Dans le même but, les domaines antistokes ont été explorés.

En attendant sa confirmation par des études de polarisation, actuellement en cours, l'attribution des bandes a pu être faite par comparaison des spectres des quatre cristaux avec celui de Er_2O_3 déjà interprété [4]. Rappelons que ces oxydes appartiennent au groupe d'espace T_h^7 (Ia^3) avec $Z = 16$. La maille primitive contient 8 unités formulaires.

Les 16 atomes de lanthanide sont répartis en deux familles : 4 Ln (I) et 12 Ln (II) occupant respectivement des sites C_{3i} (S_6) et C_2. Les 24 atomes d'oxygène sont en sites C_1. L'analyse par la méthode du groupe facteur donne les modes de phonons possibles = 4 A_g, 4 E_g, 14 F_g, 5 A_u, 5 E_u et 16 F_u; tous les modes pairs sont actifs en Raman, seuls les modes F_u sont actifs en infrarouge. Les atomes Ln (I), occupant des sites centrosymétriques, ne participent pas aux modes actifs en Raman. La figure 1 donne les spectres des quatre cristaux jusqu'à 700 cm^{-1}. Dans le tableau sont rassemblés nos résultats et attributions avec, pour comparaison, ceux des auteurs précédemment cités.

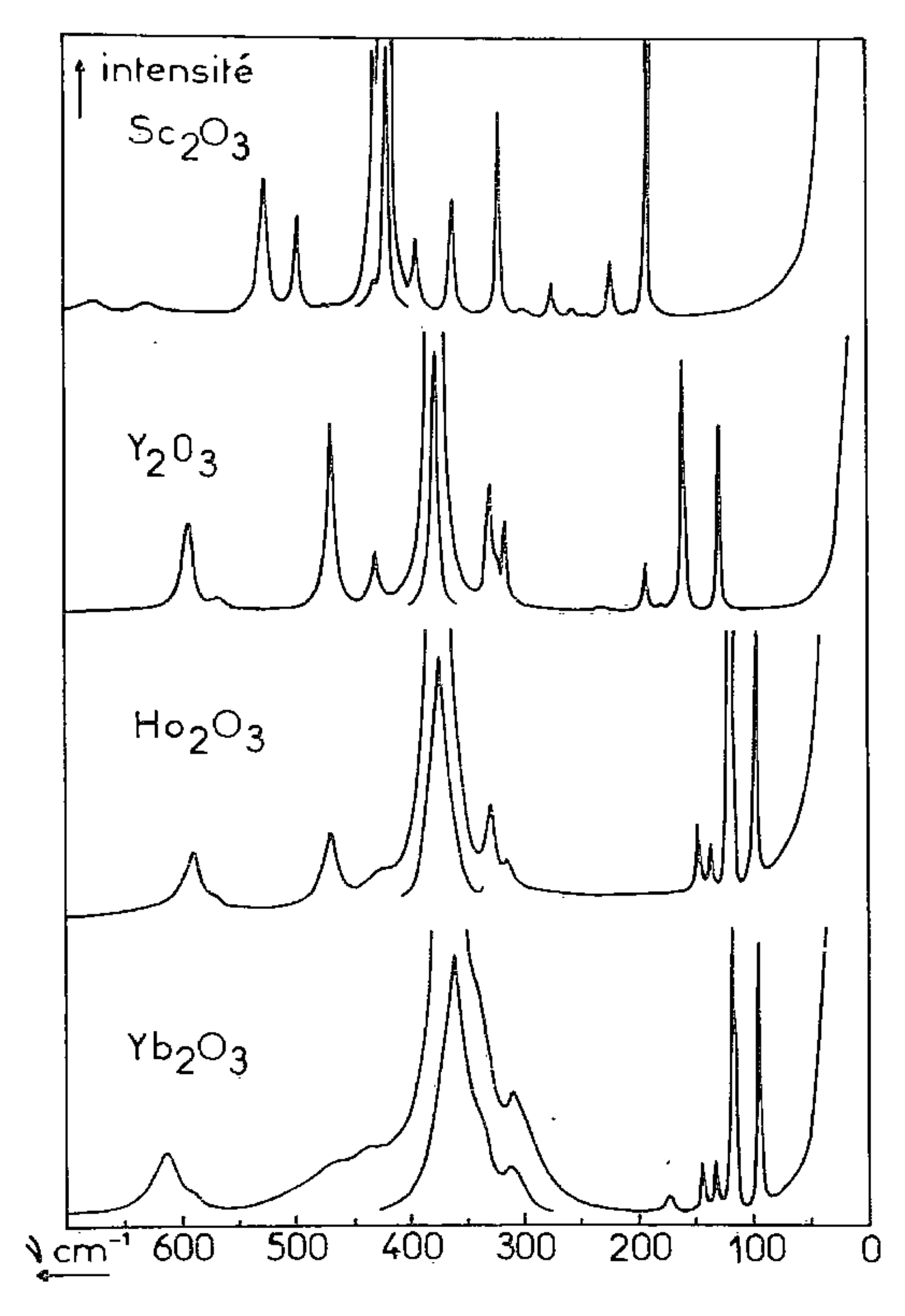


Fig. 1. — Spectres Raman des monocristaux Yb_2O_3, Ho_2O_3, Y_2O_3 et Sc_2O_3 (λ_e = 514,5 nm, température ambiante).

Nous pouvons en déduire les remarques et conclusions suivantes :

— White et Keramidas [6] notent des différences de 4 à 8 cm^{-1} entre les fréquences qu'ils observent et celles rapportées par Schaack et Koningstein [5] et attribuent ces écarts au fait qu'ils n'ont pas opéré à basse température comme leurs prédécesseurs. Or nous observons, à température ambiante, des fréquences qui sont souvent plus proches de celles données par ces derniers.

— De plus White et Keramidas ne mentionnent aucune bande au-dessous de 150 cm^{-1} et en concluent que ces bandes n'apparaissent qu'à basse température; or nous retrouvons bien des bandes à 95 et 119 cm^{-1} pour Yb_2O_3 (99 et 121 cm^{-1} dans [5], à 130 cm^{-1} pour Y_2O_3 (133 cm^{-1} dans [5]); nous en observons également pour Ho_2O_3 à 96, 116 et 119 cm^{-1}.

— Dans la région des basses fréquences, entre 95 et 180 cm^{-1} pour Yb_2O_3, Er_2O_3 et Ho_2O_3, 130 et 300 cm^{-1} pour Y_2O_3 et Sc_2O_3, nos spectres sont plus riches que ceux des auteurs cités et deux identifications supplémentaires (d'un mode T_g et d'un mode E_g)

ont pu être faites. De plus la bande à 122 cm⁻¹ dans le spectre de Er_2O_3, attribuée à une superposition $A_g + T_g$ [4], apparaît à 119 cm⁻¹ dans celui de Yb_2O_3 avec un épaulement très net vers les basses fréquences et est nettement dédoublée dans celui de Ho_2O_3 en 2 pics à 116 et 119 cm⁻¹.

— Les fréquences comprises entre 95 et 148 cm⁻¹ varient très peu d'un oxyde de lanthanide cubique à l'autre. Par contre on observe des fréquences beaucoup plus élevées pour les bandes correspondantes dans les spectres de Y_2O_3 (130 à 194 cm⁻¹) et de Sc_2O_3 (189 à 273 cm⁻¹). La même observation est faite par Bloor et Dean [8] pour les spectres infrarouges de ces composés. Ces auteurs remarquent en outre que les rapports des fréquences obtenues pour Y_2O_3 et Ho_2O_3, dont les mailles ont des dimensions comparables, sont tous égaux à $1{,}34 \pm 0{,}02$, valeur très voisine du rapport des racines carrées des masses atomiques des métaux qui est de 1,36. Pour ces mêmes composés, un calcul analogue, effectué pour les quatre premières bandes Raman du tableau, donne des valeurs très proches de la précédente : $1{,}35_4$, $1{,}35_3$, $1{,}34_8$ et $1{,}33_8$. On en déduit que ces bandes sont indiscutablement dues aux modes de phonons optiques mettant principalement en jeu les mouvements des ions métalliques de site C_2 à l'intérieur du réseau rigide formé par les atomes d'oxygène.

TABLEAU

Yb_2O_3			Er_2O_3			Ho_2O_3	Y_2O_3			Sc_2O_3		Attrib.
([a])	[6]	[5]	[4]		[5]	([a])	([a])	[6]	[5]	([a])	[6]	([a])
95 F	–	99	99 F	T_g	99	96 F	130 F	–	133 T_g	189 F	203	T_g
{ 117 e	–	–	–		–	116 F	–	–	–	–	–	–
{ 119 F	–	121	122 F	$A_g + T_g$	123	119 F	161 F	162	164 $A_g + T_g$	220 m	208	$A_g + T_g$
133 m	–	–	139 f	T_g	–	135 m	182 f	–	–	253 f	223	T_g
144 m	–	–	148 m	E_g	–	145 m	194 m	–	–	273 mf	264	E_g
174 f	–	–	168 tf		–	–	234 tf	236	–	297 tf	–	–
310 m	280	279	322 m	T_g	316	313 f	318 m	325	320 $T_g + E_g$	319 F	334	T_g
–	–	–	328 tf		–	–	{ 324 e	–	–	–	353	–
{ 337 e	312	305	338 F	E_g	338	329 m	{ 330 F	337	333 E_g	359 mF	372	E_g
{ –	357	–	359 tf		–	{ 359 e	–	–	–	390 m	407	–
{ 363 TF	372	358	381 TF	T_g	384	{ 375 TF	{ 379 TF	389	381 $T_g + A_g$	417 TF	432	T_g
–	–	–	390 F	E_g	391	–	{ 383 e	–	–	428 F	–	E_g
421 tf	–	–	405 f	T_g	–	–	{ 402 e	–	–	–	–	T_g
–	–	–		–	–	–	–	–	–	462 tf	–	–
–	–	–	417 tf		–	420 tf	–	–	–	470 tf	473	–
434 f	446	420	436 f	T_g	434	427 f	430 m	440	434 T_g	494 mF	508	T_g
460 f	–	443	480 F	T_g	484	469 mF	468 F	480	473 T_g	523 mF	539	T_g
{ 588 e	–	595	580 f	E_g	576	{ 572 e	567 f	576	–	624 f	–	E_g
{ 610 m	623	621	598 F	T_g	598	{ 588 m	592 mF	603	597 T_g	669 f	684	T_g

([a]) présent travail.

TF, très fort; F, fort; m, moyen; f, faible; tf, très faible; e, épaulement.

— Au-delà de 300 cm⁻¹ les fréquences sont très peu différentes qu'il s'agisse de Yb_2O_3, Er_2O_3, Ho_2O_3 ou Y_2O_3, mais augmentent beaucoup lorsqu'on passe à Sc_2O_3. Cette variation est à rapprocher de celle de la dimension de la maille, relativement faible pour les quatre premiers oxydes ($a_0 = 10{,}434$, 10,457, 10,607 et 10,604 respectivement) et

nettement plus forte pour Sc_2O_3 ($a_0 = 9,844$ Å). La figure 2 montre une variation linéaire satisfaisante, en fonction du paramètre « a_0 », de la fréquence des six bandes observées pour tous les composés.

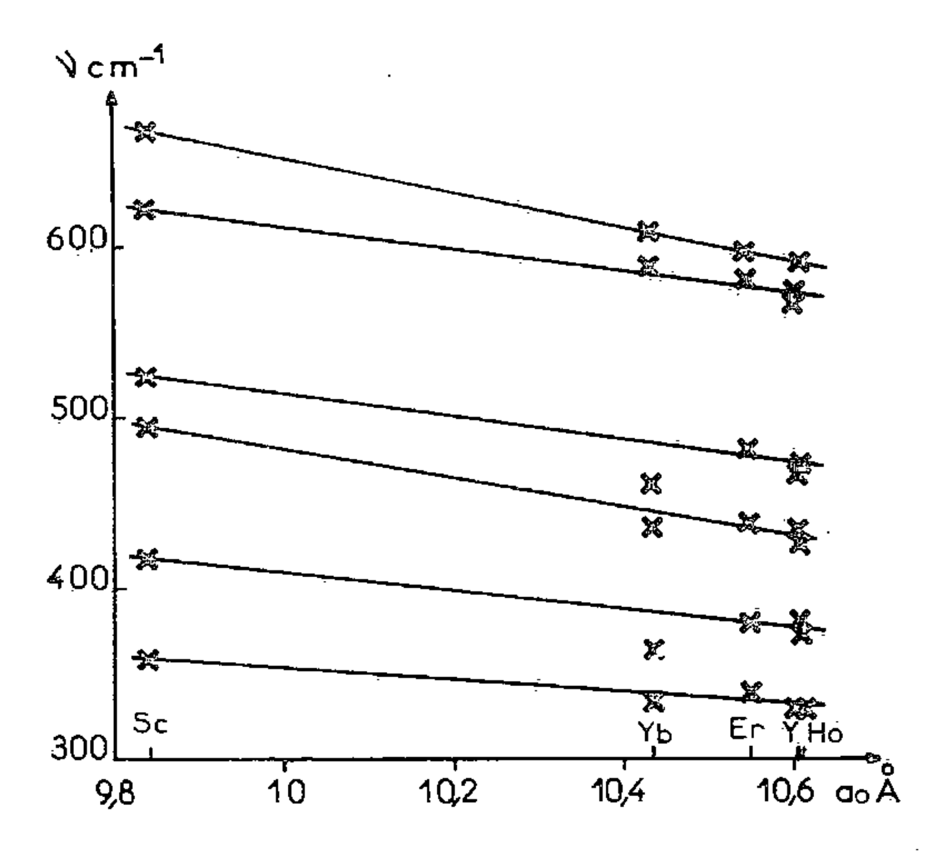


Fig. 2. — Corrélation entre les principales fréquences Raman du domaine 300-700 cm^{-1} et le paramètre « a_0 » de la maille des cristaux Sc_2O_3, Yb_2O_3, Er_2O_3, Y_2O_3 et Ho_2O_3.

H. Le Pesant a aidé les auteurs par sa contribution à l'enregistrement des spectres.

(*) Remise le 8 octobre 1979.

[1] J. Zarembowitch, J. Gouteron et A. M. Lejus, *Physica Status Solidi*, (*b*), 94, 1979, p. 249.
[2] J. Zarembowitch, J. Gouteron et A. M. Lejus, *J. Raman Spectroscopy* (à paraître).
[3] J. Gouteron, D. Michel, A. M. Lejus et J. Zarembowitch (à paraître).
[4] A. M. Lejus et D. Michel, *Physica Status Solidi*, (*b*), 84, 1977, p. K 105.
[5] G. Schaack et J. A. Koningstein, *J. Opt. Soc. Amer.*, 60, 1970, p. 1110.
[6] W. B. White et V. G. Keramidas, *Spectr. Acta*, 28 A, 1972, p. 501.
[7] A. M. Lejus et J. P. Connan, *Rev. Htes Temp. et Réfract.*, 11, 1974, p. 215.
[8] D. Bloor et J. R. Dean, *J. Phys.*, C., 5, 1972, p. 1237.

Service de Spectrométrie vibrationnelle, L.A. n° 161,
et Laboratoire de Chimie appliquée de l'État Solide, L.A. n° 302,
E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05.

COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

CONTENTS

VOLUME 289 — SECTION C

No. 9 — SESSION OF OCTOBER 22nd 1979

COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLE DES ARTICLES

TOME 289 — N° 9 — SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

Séance du **22** octobre **1979**

PARTIE SCIENTIFIQUE

COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLE DES ARTICLES

TOME 289 — N° 9 — SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

Séance du 22 octobre 1979

AUTEURS

CHIMIE DU SOLIDE. — *Symétries et propriétés physiques des phases de type chiolite.* Note (*) de **Jean-Michel Dance** et **Jean Ravez**, transmise par Paul Hagenmuller.

Toutes les phases de structure chiolite (ou apparentée) ont été répertoriées. Les relations entre les différentes mailles cristallographiques sont exposées ainsi que les séquences de transition possibles. Des propriétés physiques potentielles sont décrites.

A critical study has allowed to collect all the phases with the chiolite (or related) structure. The relations between the various crystallographic unit cells are discussed. The possibilities of phase transition sequences are given. Potential physical properties are described in this context.

Au cours de l'étude de systèmes binaires fluorés, oxyfluorés et oxygénés, un grand nombre de phases de structure chiolite ou apparentée ont été mises en évidence. Elles comportent la formule générale $A_5M_3X_{14}$ où A peut être un élément alcalin ou alcalino-terreux ou encore une terre rare. M est un élément III B ou 3 *d*, ou encore le tantale, le tungstène, l'antimoine

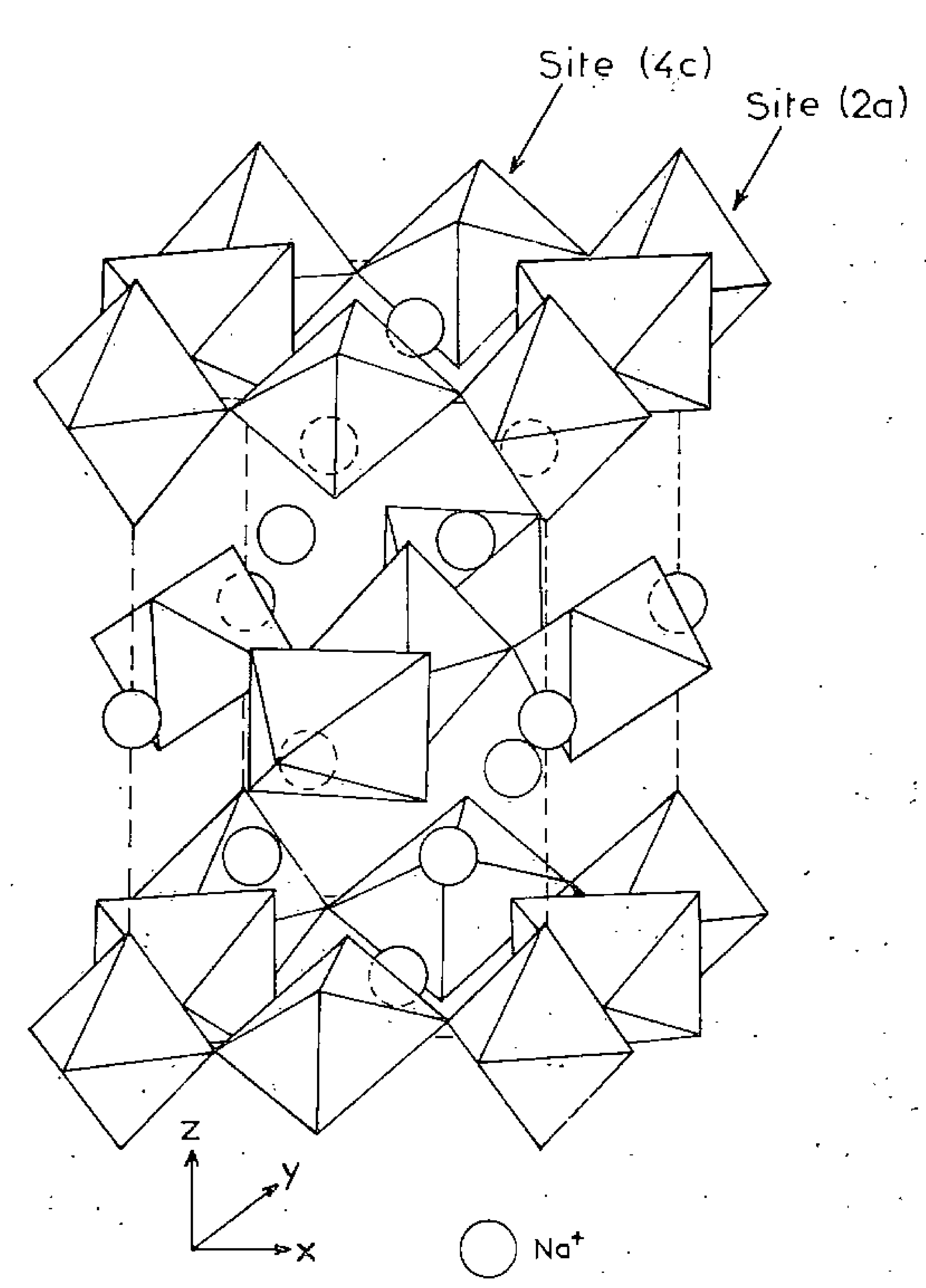


Fig. 1. — Structure de $Na_5Al_3F_{14}$.

ou le tellure, X le fluor ou l'oxygène. Les résultats annoncés étant fragmentaires, il nous a semblé intéressant de faire le point sur les symétries qui correspondent aux divers types de distorsions de ces phases. Nous essayerons d'en tirer argument pour les corréler aux propriétés physiques susceptibles d'être mises en évidence.

Considérations structurales. — La structure du minéral naturel $Na_5Al_3F_{14}$, déterminée en 1938 par C. Brosset, est représentée à la figure 1 [1]. Cette structure ($a = 7{,}00$ Å; $c = 10{,}39$ Å; gr. spat. = P $4/m\,n\,c$; gr. ponctuel = $4/m\,m\,m$) est caractérisée par un arrangement bidimensionnel d'octaèdres $(AlF_6)^{3-}$ liés par des sommets. Les atomes

TABLEAU I

Liste des phases de structure chiolite ou apparentée

Phase	Symétrie	Groupe ponctuel	Groupe spatial	Référence
$Na_5Al_3F_{14}$	Quadr.	$4/m\ m\ m$	$P4/mnc$	[1]
$Na_5Ti_3F_{14}\alpha$	Quadr.	$4/m$	$P4_2/n$	[4]
$Na_5Ti_3F_{14}\beta$	–	–	–	[4]
$Na_5V_3F_{14}$	Quadr.	–	–	[5]
$Na_5Cr_3F_{14}\beta$	Quadr.	422	$P4_22_12$	[6]
$Na_5Fe_3F_{14}\gamma$	Quadr.	422	$P4_22_12$	[3]
$Na_5Co_3F_{14}$	Quadr.	–	–	[5]
$Na_5Fe_2CoF_{14}$	Quadr.	–	–	[5]
$Na_5Ga_3F_{14}$	Quadr.	–	–	[7]
$Na_{2+3x}Mn_{6-6x}Ti_{3x}F_{14}$	Quadr.	–	–	[8]
$K_5V_3F_{14}$	Quadr.	$4\ m\ m$ ou $4/m\ m\ m$	$P\ 4\ n\ c$ ou $P\ 4/m\ n\ c$	[9]
$K_5In_3F_{14}$	Quadr.	422 ou $4/m\ m\ m$	$P\ 4_2\ 2_1\ 2$ ou $P\ 4/m\ n\ c$	[10]
$K_5Tl_3F_{14}$	Quadr.	422 ou $4/m\ m\ m$	$P\ 4_2\ 2_1\ 2$ ou $P\ 4/m\ n\ c$	[10]
$Na_5Cr_3F_{14}\alpha$	Orth.	222	$C222_1$	[6] et [11]
$Na_5Fe_3F_{14}\alpha$	Monocl.	2, m ou $2/m$	C 2, C m ou C $2/m$	[2]
$Na_5Fe_3F_{14}\beta$	Monocl.	2, m ou $2/m$	C 2, C m ou C $2/m$	[3]
$Na_5W_3O_9F_5$	Orth.	–	–	[12]
$Ca_4SrTe_3O_{14}$	Quadr.	–	–	[13]
$Ca_2Ln_3Sb_3O_{14}$ (Ln = Dy, Y, Yb, Lu)	Quadr.	–	–	[13]
$Ca_2Yb_3Ta_3O_{14}$	Quadr.	–	–	[13]
$Ca_2Yb_3Ta_3O_{14}$	Ps. quadr.	–	–	[13]
$Ca_2Er_3Ta_3O_{14}$	Ps. quadr.	–	–	[13]
$Ca_2Ln_3Sb_3O_{14}$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd)	Orth.	–	–	[13]
$Ca_2Dy_3Ta_3O_{14}$	Orth.	–	–	[13]
$NaLn_4Sb_3O_{14}$ (Ln = Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb)	Orth.	–	–	[13]
$Ca_5Te_3O_{14}$	Monocl.	–	–	[13]

La dénomination α, β, γ correspond aux diverses variétés obtenues à température croissante.

d'aluminium occupent deux types de sites cristallographiques dans un rapport 2/1. Les couches ainsi formées de formulation $(Al_3F_{14})^{5n-}$ sont perpendiculaires à l'axe $\vec{Oz}$, elles peuvent être décrites comme formées de chaînes d'octaèdres parallèles à l'un des axes cristallographiques $\vec{Ox}$ ou $\vec{Oy}$; un octaèdre sur deux est associé à ceux des chaînes voisines par un octaèdre intermédiaire. De la sorte certains octaèdres mettent en commun deux sommets (sites 4 *c*), les autres quatre (sites 2 *a*). Un cinquième des atomes de sodium, en coordinence huit, est situé dans les lacunes des couches, les quatre autres cinquièmes sont intercalés entre les couches en coordinence sept.

Ce n'est que beaucoup plus tard que la structure d'une autre phase dérivée de la chiolite a été déterminée : $Na_5Fe_3F_{14}\gamma$ ([2], [3]). Elle cristallise également dans le système quadratique mais avec un groupe spatial différent ($P4_22_12$, gr. ponctuel : 422). L'enchaînement des octaèdres est très voisin de celui de $Na_5Al_3F_{14}$, mais l'environnement fluoré du fer est nettement distordu contrairement à celui de l'aluminium.

Le reste des données cristallographiques actuellement connu concerne principalement des études réalisées sur poudre, à l'exception de $Na_5Ti_3F_{14}$, $Na_5Cr_3F_{14}$ et $K_5V_3F_{14}$ dont les paramètres et le groupe spatial ont été déterminés sur monocristal.

Le tableau I regroupe l'ensemble des phases de structure dérivée de la chiolite ainsi que leurs symétries, groupes ponctuels et spatiaux. L'anisotropie du réseau cristallin implique l'absence de symétrie cubique (*fig.* 1). Les auteurs antérieurs ont jusqu'à présent annoncé des

phases quadratiques, orthorhombiques et monocliniques. Le passage entre les diverses mailles peut se faire selon les mécanismes donnés au tableau II. La maille orthorhombique ($a_0 \simeq b_0 \simeq a_q \sqrt{2}$; $c_0 \simeq c_q$) est deux fois plus grande que la maille quadratique de base. Deux types de distorsions monocliniques ont été signalés : apparition d'un angle $\beta \simeq 90°$, soit avec des paramètres voisins de ceux de la maille quadratique, soit avec une super maille dont l'un des paramètres est particulièrement grand.

TABLEAU II

Les diverses mailles de la structure apparentées à la chiolite

Quadratique	Orthorhombique	Monoclinique simple
$a_q \simeq 7,5$ Å	$a \simeq \sqrt{2}\, a_q \simeq 10,5$ Å	$a_m \simeq a_q \simeq 7,5$ Å
$c_q \simeq 10,3$ Å	$b \simeq \sqrt{2}\, a_q \simeq 10,5$ Å	$b_m \simeq a_q \simeq 7,5$ Å
–	$c \simeq c_q \simeq 10,3$ Å	$c_m \simeq c_q \simeq 10,3$ Å
–	–	$\beta \simeq 90°$

Monoclinique multiple

$$p_m \begin{pmatrix} \vec{a}_m \\ \vec{b}_m \\ \vec{c}_m \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{3}{2} & -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & +\frac{1}{2} \\ 8 & 0 & 4 \end{vmatrix} p_q \begin{pmatrix} \vec{a}_q \\ \vec{a}_q \\ \vec{c}_q \end{pmatrix}$$

$\beta \simeq 90°$

SÉQUENCES DE TRANSITION DE PHASES. — Le groupe ponctuel de plus haute symétrie est $4/m\,m\,m$. L'examen des sous-groupes possibles à partir de $4/m\,m\,m$ permet de donner la liste des diverses séquences de transitions qui peuvent apparaître entre phases de structure dérivée de la chiolite (*fig.* 2). Le passage entre deux groupes ponctuels extrêmes peut cependant se réaliser sans l'intervention de groupes intermédiaires; le passage de $4/m\,m\,m$ à 1 par exemple peut s'effectuer non seulement selon la séquence $4/m\,m\,m \rightarrow 4\,m\,m \rightarrow m\,m\,2 \rightarrow 2 \rightarrow 1$, mais également directement.

La figure 2 permet de préciser la nature des transitions de phases qui peuvent caractériser un même composé :

— c'est ainsi que D. Avignant et coll. annoncent pour $Na_5Ti_3F_{14}$ une transition entre deux phases α et β [4]. Ces auteurs ont déterminé le groupe ponctuel de la variété $\alpha\,(4/m)$, mais n'ont pu préciser celui de la variété de haute température β. La figure 2 montre que c'est $4/m\,m\,m$, le seul supergroupe quadratique de $4/m$;

— la transition $222 \rightarrow 422$ annoncée par J. P. Miranday et coll., pour $Na_5Cr_3F_{14}$ est en parfait accord avec la figure [6];

— pour la séquence $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ du composé $Na_5Fe_3F_{14}$, M. Vlasse et coll. avaient annoncé le passage $\gamma\,(422) \rightarrow \beta\,(2/m,\ m$ ou $2)$ [3]. La figure permet de trancher et de sélectionner le groupe ponctuel 2 pour la phase β, $2/m$ et m ne sont pas en effet des sous-groupes de 422.

Les phases de type chiolite peuvent présenter des propriétés piézoélectriques si elles cristallisent avec les groupes non centrosymétriques $4\,m\,m, 422, \bar{4}, 4, m\,m\,2, 222, m, 2$ ou 1. La présence d'un axe polaire peut conduire à des propriétés ferroélectriques pour les groupes $4\,m\,m$, 4, $m\,m\,2$, m, 2 ou 1.

La perte de polarité que requiert une transition ferroélectrique → paraélectrique associée au changement de système cristallin qui se produit lors d'une transition ferroélastique → prototype permet de sélectionner les transitions du type ferroélectrique, ferroélastique → paraélectrique, prototype qui pourraient éventuellement donner naissance à un couplage ferroélastique-ferroélectrique dans les phases de basse température (*fig.* 3).

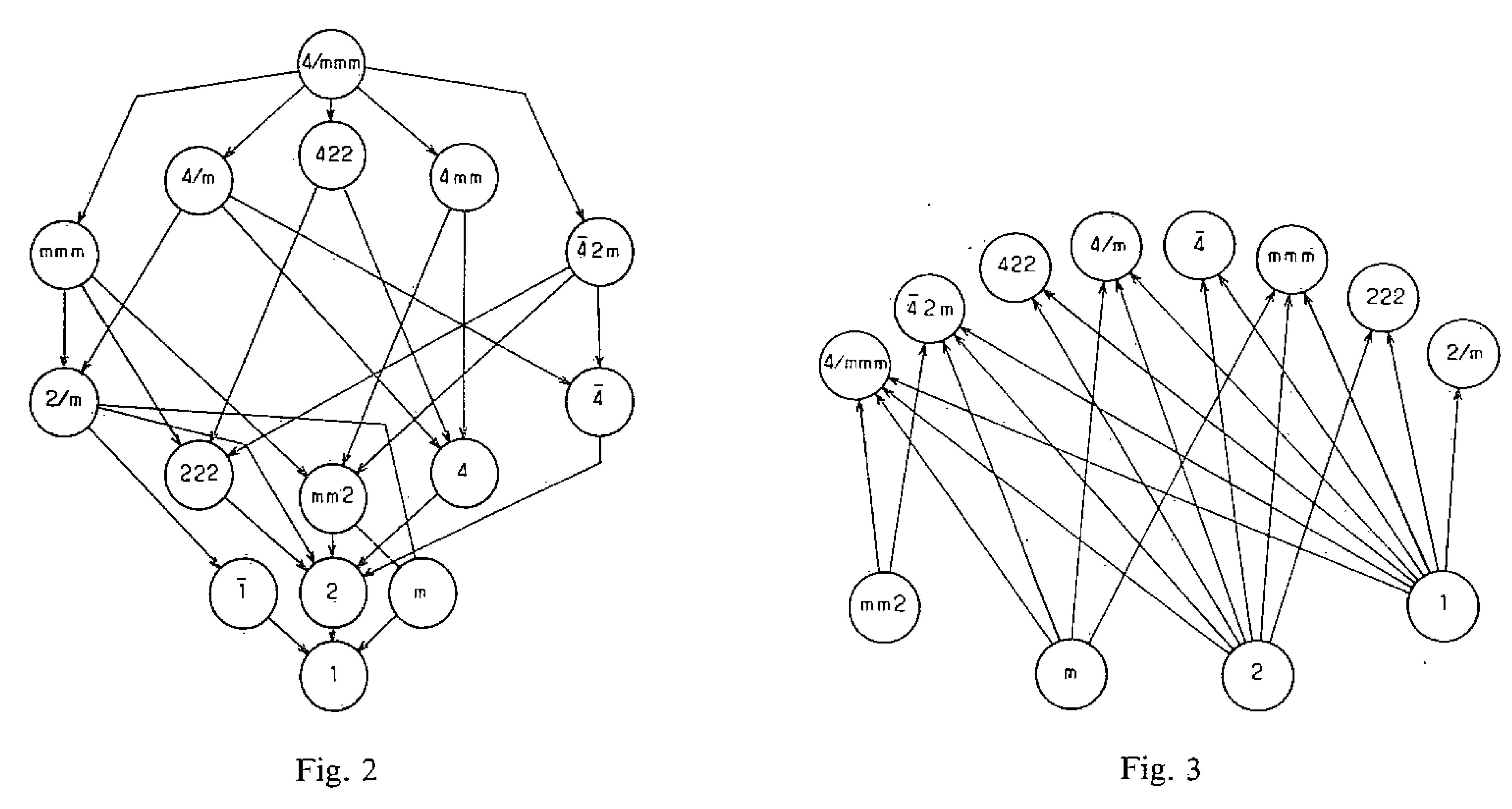


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Séquences de transitions possibles entre phases dérivées de la structure chiolite (l'existence des groupes ponctuels intermédiaires n'est pas indispensable, on peut passer directement par exemple de $4/m\ m\ m$ à 1).

FIG. 3. — Transitions potentielles de type ferroélectrique, ferroélastique → paraélectrique, prototype entre phases de structures chiolite ou apparentées.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — La discussion précédente a montré que les phases de type chiolite pouvaient comporter des propriétés piézoélectriques, ferroélectriques et ferroélastiques. La bonne transparence des cristaux fluorés et oxyfluorés (bandes de transfert de charge d'énergie élevées) laisse espérer en particulier des applications dans les domaines des mémoires et portes optiques ou encore des modulateurs électrooptiques.

Les auteurs ont eu de fructueuses discussions avec S. C. Abrahams (Bell Laboratories, Murray-Hill, N. J.) et A. Tressaud (C.N.R.S., Bordeaux).

(*) Remise le 24 septembre 1979.

[1] C. BROSSET, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 238, 1938, p. 201.
[2] K. KNOX et S. GELLER, *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 771.
[3] M. VLASSE, F. MENIL, C. MORILIERE, J. M. DANCE, A. TRESSAUD et J. PORTIER, *J. Sol. State Chem.*, 17, 1976, p. 291.
[4] D. AVIGNANT, A. COUSSON, J. C. COUSSEINS et A. VEDRINE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 1662.
[5] J. M. DANCE, *Thèse d'État*, Université de Bordeaux, 1974.
[6] J. P. MIRANDAY, G. FEREY, C. JACOBONI, J. M. DANCE, A. TRESSAUD et R. DE PAPE, *Rev. Chim. minér.*, 12, 1975, p. 187.
[7] J. CHASSAING, *Rev. Chim. minér.*, 5, 1968, p. 1115.
[8] C. BARBALAT, *Thèse de 3e cycle*, Université de Clermont-Ferrand, 1973.
[9] B. M. WANKLYN, B. J. GARRARD, F. WONDRE et W. DAVISON, *J. Cryst. Growth*, 33, 1976, p. 165.
[10] J. GRANNEC, *Thèse d'État*, Université de Bordeaux, 1970.
[11] A. DE KOZAK, *Rev. Chim. minér.*, 8, 1971, p. 301.
[12] J. P. DOUMERC et M. POUCHARD, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 547.
[13] G. BURCHARD et W. RÜDORFF, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 445, 1978, p. 79.

Laboratoire de Chimie du Solide du Centre national de la Recherche scientifique, Université de Bordeaux-I, 351, *cours de la Libération*, 33405 *Talence Cedex*.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Caractérisation par spectrométrie infrarouge du chlore fixé à la surface d'une alumine préparée au chalumeau et de son élimination après traitement thermique.* Note (*) de **Pierre-Claude Versaud** et **Jeanine Lenoir**, présentée par Gaston Charlot.

La spectrométrie infrarouge permet de mettre en évidence une bande ν (Al-Cl) à 327 cm^{-1} caractéristique du chlore chimisorbé à la surface d'une alumine préparée au chalumeau. Un traitement thermique à l'air à 800°C entraîne la disparition de ce chlore mais on note l'apparition d'une nouvelle bande hydroxyle à 3 786 cm^{-1} caractéristique des sites les plus énergétiques de cette alumine.

Infrared spectroscopy allows one to characterise a band at 327 cm^{-1} attributed to ν (Al-Cl) vibration. This band represents the chlorine atoms chemisorbed at the surface of a high temperature alumina. This chlorine disappears after thermal treatment at 800°C but after rehydration a new hydroxyl band appears at 3,786 cm^{-1}. These hydroxyl groups are situated on the more acid sites of this alumina.

Par hydrolyse du chlorure d'aluminium dans la flamme d'un chalumeau, on peut obtenir différentes alumines de transition ([1], [2]). Durant la synthèse, il se dégage du chlorure d'hydrogène et du chlore reste fixé à la surface après le refroidissement de l'alumine. Il ne s'agit pas de HCl adsorbé physiquement puisque ce chlore résiste à un chauffage prolongé à l'air à 200°C [1].

Il a été établi que l'alumine θ, étudiée ici, contient, suivant les lots, entre 0,25 et 0,50 % de son poids en chlorure ([3], [6]).

Seulement 20 % de ce chlore est éliminé par des lavages répétés à l'eau permutée, mais il est entièrement échangeable en solution par d'autres anions et en particulier les ions hydroxyles après immersion de l'alumine dans certaines solutions de sels métalliques ([3], [4]). Un chauffage sous un vide de 5.10^{-6} Torr pendant 2 h à 800°C, suivi ou non, d'un traitement de 24 h sous 180 Torr d'oxygène à la même température, en élimine 60 % [4]. Par contre, un chauffage à l'air à 800°C pendant 2 h l'élimine totalement [5]. Ce chlore semble donc provenir de la chimisorption dissociative du chlorure d'hydrogène à la surface de cette alumine au cours du refroidissement qui suit sa synthèse.

Il nous a paru intéressant de caractériser par spectrométrie infrarouge le mode de fixation de ce chlore chimisorbé à la surface de l'alumine θ, de vérifier son élimination après chauffage et de déterminer les sites de chimisorption.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — L'alumine θ utilisée (Degussa) est formée de particules sensiblement sphériques d'un diamètre moyen de 300 Å, sans porosité interne. Sa surface spécifique est d'environ 50 $m^2.g^{-1}$ et elle contient environ 3 % d'eau [7]. Le lot utilisé contient 0,25 % de son poids en chlore [5].

Un échantillon de masse 1g placé dans un creuset en quartz est traité à l'air à 800°C pendant 2 h afin d'éliminer le chlore. Un échantillon d'alumine γ de même origine et de surface spécifique 220 $m^2.g^{-1}$ est également traité dans les mêmes conditions.

Pour étudier la région 1 200-250 cm^{-1}, des comprimés de 300 mg contenant 2 à 3 ‰ d'alumine dans KBr sont réalisés dans une matrice de 13 mm de diamètre sous une pression de 750 MPa. Des comprimés d'alumine pure de masse 20 mg environ réalisés dans une matrice de diamètre 19 mm sous une pression de 330 MPa permettent l'étude de la région 4 000-3 000 cm^{-1}.

Les spectres sont réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge « Perkin Elmer 521 » dont le système optique est balayé par un courant d'azote sec.

Sur le spectre *a* de la figure 1 caractéristique de l'alumine θ non traitée on relève une bande à 327 cm^{-1} qui ne figure plus sur le spectre 1 *b* de l'alumine prétraitée thermiquement à 800°C.

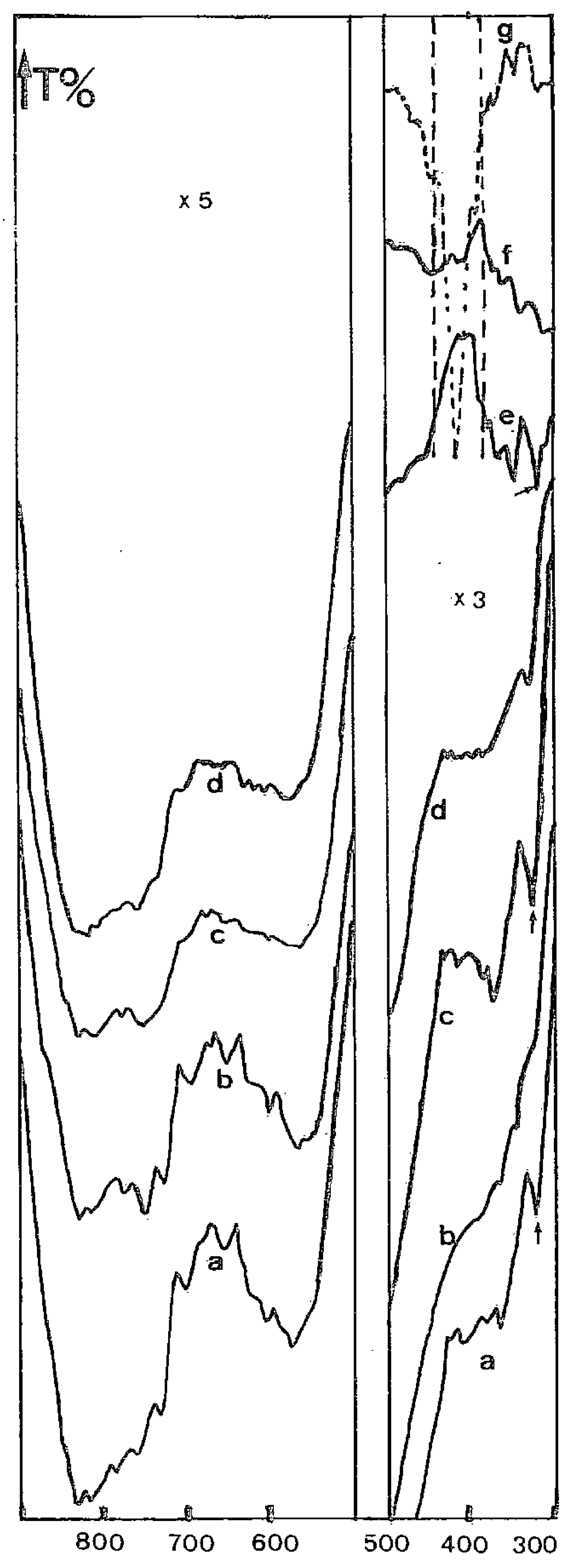


Fig. 1. — Spectres des alumines étudiées. *a*, alumine θ non traitée; *b*, alumine θ prétraitée à 800°C; *c*, alumine γ contenant du chlore; *d*, alumine γ prétraitée à 800°C; *e*, alumine θ dans le nujol; *f*, ligne de base, 1 g de nujol dans le domaine exploré.

Or, l'alumine θ possède 12 modes d'absorption actifs en infrarouge avec des massifs constitués de plusieurs bandes centrées vers 800, 600 et 400 cm^{-1} [8]. Sur des échantillons d'alumine θ provenant de la décomposition d'hydroxydes et ne contenant donc pas de chlore il n'existe pas de bande entre 330 et 250 cm^{-1} [8]. L'étude des halogénures d'aluminium a permis d'établir l'existence d'une vibration ν (Al-Cl) entre 350 et 330 cm^{-1} [9]. Il paraît donc tout à fait convenable d'attribuer la bande observée sur l'alumine chlorée à ce mode vibratoire.

Nous avons vérifié dans le cas d'une alumine γ chalumeau contenant du chlore l'existence d'une bande équivalente à 326 cm^{-1} (*fig.* 1 *c*) qui disparaît après un traitement thermique à 800°C (*fig.* 1 *d*).

Enfin, pour s'assurer qu'il ne s'agit pas d'un effet de matrice dû à KBr, nous avons réalisé le spectre d'une suspension d'alumine θ dans le nujol dans une cellule démontable à fenêtre en CsI en compensant ce dernier par une cellule remplie de nujol de même épaisseur (0,025 mm). Sur la figure 1 *e* la bande à 327 cm^{-1} est toujours présente. Le spectre de la figure 1 *f* présente la ligne de base obtenue avec les deux cellules remplies de nujol, celui de la figure 1 *g* présente le nujol dans le domaine exploré.

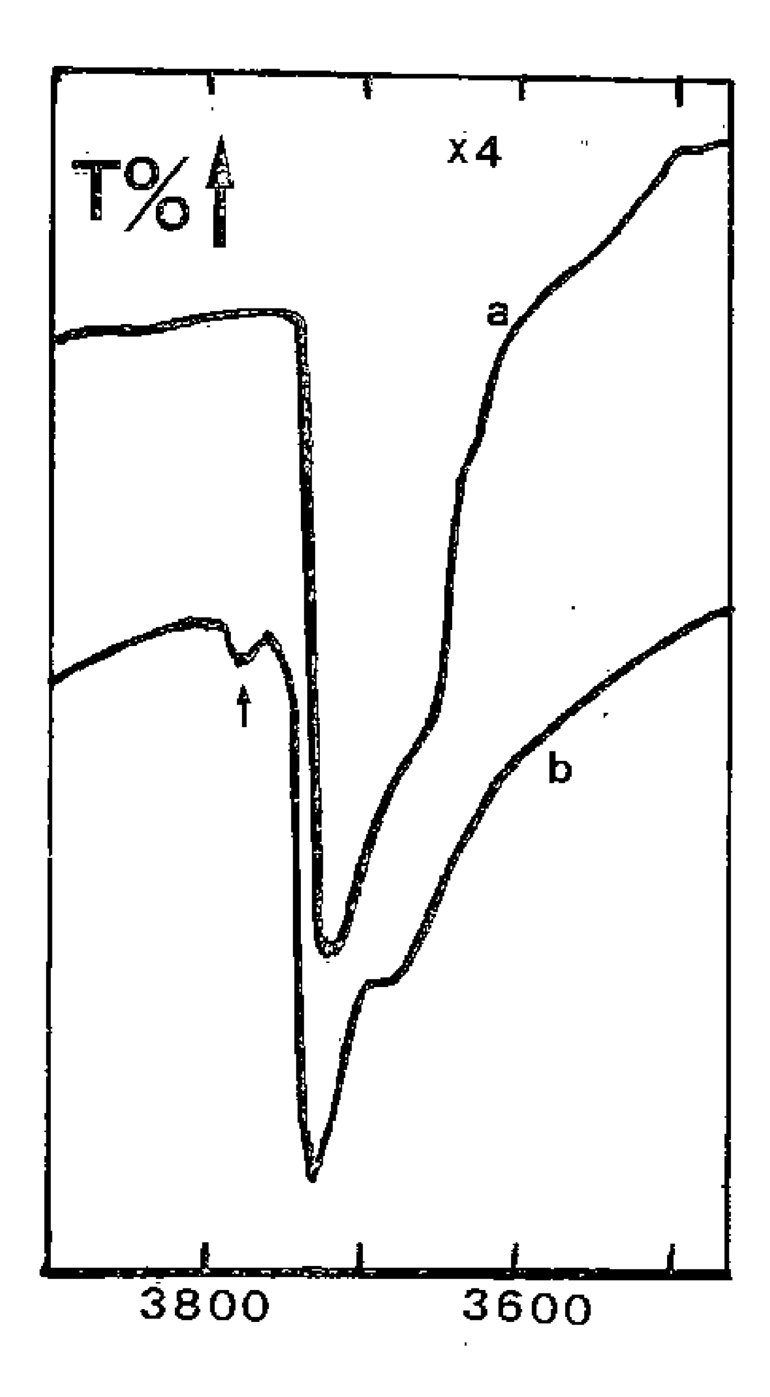


Fig. 2. — Spectre d'une alumine θ-domaine 3 600-3 800 cm^{-1}. *a*, déshydratation sous vide à 600°C; *b*, dans le cas d'un prétraitement par l'air ou par l'oxygène.

Si les atomes de chlore sont fixés sur des atomes d'aluminium superficiels, ils remplacent certains groupes hydroxyle. Ces derniers sont totalement éliminés après déshydratation à 750°C sous un vide de 5.10^{-6} Torr pendant 2 h [10]. Dans de telles conditions, nous avons vu que seulement 60 % du chlore est éliminé. Les atomes de chlore empoisonneraient donc certains centres acides de Lewis qui se développent au cours de la déshydratation.

L'un de nous [10] a pu établir qu'au cours de la déshydratation sous vide élevée d'une alumine θ à 600°C, cette dernière présente seulement deux bandes hydroxyle (*fig.* 2 *a*). Par contre, si cette alumine a été l'objet d'un prétraitement par l'air ou par l'oxygène, elle présente tout au long de la déshydroxylation une bande OH supplémentaire à 3 786 cm^{-1} comme par exemple à 500°C (*fig.* 2 *b*).

Si on admet, à l'opposé de [12],que cette bande OH haute fréquence représente les sites les plus acides de la surface [11], il faut admettre, en accord avec les résultats obtenus en milieu aqueux ([3]-[5]), qu'en l'absence d'un traitement suffisant par l'air ou par l'oxygène, une fraction importante des sites les plus acides de la surface restent saturés par des atomes de chlore masquant ou exaltant partiellement les propriétés chimiques superficielles de l'alumine θ. Enfin, d'après Knozinger et coll. [13], ces groupes hydroxyle sont fixés sur des aluminiums hexacoordinés, c'est-à-dire que les atomes de chlore qui les substituent occupent des sites octaédriques.

En conclusion, ces résultats sont qualitativement transposables à d'autres alumines de transition produites par le même procédé. En présence d'une quantité de chlore équivalente, ces dernières doivent être traitées préalablement par l'air à haute température afin d'éliminer cette impureté.

(*) Remise le 24 septembre 1979.

[1] J. P. CUER, *Thèse*, Lyon, 1960.

[2] R. CAILLAT, J. P. CUER, J. ELSTON, J. FUILLET, R. POINTUP et M. PRETTRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 152.

[3] M. GERY, *Thèse 3e cycle*, Lyon, 1963; *Thèse d'État*, Lyon, 1966.

[4] G. SICLET, *Thèse 3e cycle*, Lyon, 1964; *Thèse d'État*, Lyon, 1966.

[5] M. CHATELUT, *Thèse 3e cycle*, Lyon, 1969.

[6] M. CHATELUT, G. SICLET, J. LENOIR et Ch. EYRAUD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3387.

[7] J. LENOIR, *Thèse*, Lyon, 1960.

[8] M. C. STEGMANN, D. VIVIEN et Ch. MAZIERES, *J. Chim. Phys.*, 71, 1974, p. 761.

[9] K. NAKAMOTO, *I.R. Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley-Inter-Science, 1970.

[10] P. C. VERSAUD, *Thèse*, Lyon, 1973.

[11] H. DUNKEN et P. FINK, *Z. Chem.*, 6, 1966, p. 194.

[12] J. B. PERI, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 211.

[13] H. KNOZINGER et P. RATNASAMY, *Catal. Rev. Sc. Eng.*, 17, 1978, p. 31.

P. C. V. : *Équipe de Recherche associée au C.N.R.S.*,
E.R.A. 474, *Laboratoire de Chimie analytique* 3,

J. L. : *E.R.A.* 300, *Laboratoire de Chimie appliquée et de Génie chimique*,
Université Claude-Bernard, Lyon-I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918, 69621 *Villeurbanne*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et étude de la configuration des α-phényl et des β-phényl β-nitroénamines.* Note (*) de **Michel Cariou**, présentée par Henri Normant.

Les α-phényl β-nitroénamines RR'N (Ph) C = CH – NO_2 sont obtenues par action de l'ammoniac et des amines sur le méthoxy-1 nitro-2 phényl-1 éthylène MeO (Ph) C = CH – NO_2. De même, les β-phényl β-nitroénamines RR'N-CH = C (Ph) NO_2 sont obtenues à partir de l'éthoxy-2 nitro-1 phényl-1 éthylène EtO-CH = C (Ph) NO_2. Les spectres de RMN et ultraviolets permettent d'affirmer que les α-phényl β-nitroénamines existent sous la seule configuration Z et que les β-phényl β-nitroénamines primaire et secondaires n'existent également que sous la configuration *Z*, tandis que les β-phényl β-nitroénamines tertiaires n'existent que sous la configuration *E*.

The α-phenyl-β-nitroenamines RR'N (Ph) C = CH – NO_2 were obtained by the reaction of ammonia and amines with 1-methoxy-2-nitro-1-phenyl-ethylene MeO (Ph) C = CH – NO_2. In the same way, the β-phenyl-β-nitroenamines RR'N-CH = C (Ph) NO_2 were obtained from 2-ethoxy-1-nitro-1-phenyl-ethylene EtO – CH = C (Ph) NO_2. The NMR and ultraviolet spectra allowed us to state that the α-phenyl-β-nitroenamines only exist with the Z configuration and that equally, the primary and secondary β-phenyl-β-nitroenamines only exist with the Z configuration, whereas the tertiary β-phenyl-β-nitroenamines only exist with the E configuration.

Recherchant une voie d'accès au phénylnitroacétylène, nous avons été conduit à synthétiser deux séries d'énamines : RR'N (Ph) C = CH – NO_2 **1** et RR'N – CH = C (Ph) NO_2 **2** pouvant *a priori* y conduire, par désamination nitreuse (lorsque R = R' = H) [1].

I. α-PHÉNYL β-NITROÉNAMINES **1**. — 1° *Synthèse*. — La première synthèse [2] de ces énamines **1** a été réalisée à partir du chloro-1 nitro-2 phényl-1 éthylène 3 d'un accès assez difficile puisqu'on ne peut le préparer à partir de la β-nitroacétophénone ([3], [4]); on ne l'obtient que par addition de chlorure de nitrosyle ou de nitryle sur le phénylacétylène ([2], [5], [6]) :

$$\mathrm{Ph-C\equiv C-H} \xrightarrow[\text{ou } \mathrm{ClNO_2}]{\mathrm{ClNO}} \underset{\mathbf{3}}{\mathrm{Cl\,(Ph)\,C=CH-NO_2}} \xrightarrow{\mathrm{RR'NH}} \underset{\mathbf{1}}{\mathrm{RR'N\,(Ph)\,C=CH-NO_2}}.$$

Nous avons préféré préparer les énamines **1** par l'intermédiaire de l'éther énolique **4** obtenu par action du méthylate de sodium sur le bromo-1 nitro-1 phényl-2 éthylène **5** préparé selon [7], suivie du chauffage sur acide paratoluènesulfonique de l'acétal **6** ainsi obtenu [8] :

$$\underset{\mathbf{5}}{\mathrm{Ph-CH=C\,(Br)\,NO_2}} \xrightarrow[\mathrm{(MeOH)}]{\mathrm{MeONa}} \underset{\mathbf{6}}{\mathrm{Ph\,(MeO)_2C-CH_2-NO_2}}$$

$$\xrightarrow[\Delta,\ \mathrm{N_2}]{\mathrm{[A.P.T.S.]}} \underset{\mathbf{4}\ (Z+E)}{\mathrm{MeO\,(Ph)\,C=CH-NO_2}}$$

La substitution par l'ammoniac et les amines de cet éther **4** conduit quantitativement aux énamines **1** dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau :

$$\underset{\mathbf{4}}{\mathrm{MeO\,(Ph)\,C=CH-NO_2}} \xrightarrow{\mathrm{RR'NH}} \underset{\mathbf{1\,Z}}{\mathrm{(Ph)(RR'N)C=C(H)(NO_2)}} \underset{\not\leftarrow}{\overset{R=H}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{(forme cétimine)}}{\mathrm{R'N=C\,(Ph)\,CH_2-NO_2}}.$$

(*a*) R = R' = H; (*b*) R = H, R' = Me; (*c*) R = R' = Me; (*d*) R = R' = Et; (*e*) R = H, R' = Ph).

En désaccord avec une publication récente [9] et en accord avec la position antérieure d'autres auteurs ([3], [10]), nous avons constaté que la N-aryl-énamine **1** *e* n'existe que sous la seule structure énamine.

TABLEAU

α-phényl β-nitroénamines **1** *et β-phényl β-nitroénamines* **2** [16]

N°	Formule brute	F (°C) solvant	Infrarouge ($CHCl_3$) cm^{-1} ν_{NH}	$\nu_{C=C}$	ν_{NO_2}	RMN ($CDCl_3$) δ_{NH}	$\delta_{=CH}$	Ultraviolet (EtOH) (nm) λ_{max} (ε)
1 *a*....	$C_8H_8N_2O_2$	105 litt. [2] : 105-6 benzène	3 485 3 300	1 610	1 435 1 280	6,60 9,30	6,80	203 (7 000) 248 (6 700) 350 (20 900)
1 *b*....	$C_9H_{10}N_2O_2$	70 $(i\text{-Pr})_2O$	3 240	1 600	1 475 1 360	10,10	6,48	203 (6 700) 243 (5 400) 354 (19 800)
1 *c*....	$C_{10}H_{12}N_2O_2$	130 benzène + $(i\text{-Pr})_2O$	–	1 605	1 550 1 350	–	6,74	206 (10 600) 244 (5 900) 353 (19 800)
1 *d*....	$C_{12}H_{16}N_2O_2$	109 benzène + $(i\text{-Pr})_2O$	–	1 602	1 540 1 350	–	6,89	208 (10 100) 241 (4 800) 355 (21 500)
1 *e*....	$C_{14}H_{12}N_2O_2$	119 litt. [2] : 127 éthanol	3 230	1 595	1 570 1 365	11,50	6,77	206 (15 100) 231 (11 000) 295 (5 700) 370 (19 600)
2 *a*....	$C_8H_8N_2O_2$	96 benzène + $(i\text{-Pr})_2O$	3 495 3 400	1 645	1 435 1 275	8,50 ([a]) 8,95	7,20 ([b])	211 (10 300) 247 (10 100) 353 (10 400)
2 *b*....	$C_9H_{10}N_2O_2$	([c])	3 290	1 650	1 370 1 185	9,40	7,08	210 (9 200) 249 (9 200) 367 (10 300)
2 *c*....	$C_{10}H_{12}N_2O_2$	103 benzène + essence G	–	1 635	1 400 1 270	–	8,47	210 (12 700) 364 (18 000)
2 *d*....	$C_{12}H_{16}N_2O_2$	([c])	–	1 620	1 410 1 240	–	8,50	210 (14 500) 364 (17 300)
2 *e*....	$C_{14}H_{12}N_2O_2$	125 éthanol	3 270	1 640	1 385-1 360 1 165-1 155	11,00	7,50	206 (16 900) 241 (15 700) 265 (13 000) 394 (20 400)

([a]) C_5D_5N; ([b]) CD_2Cl_2; ([c]) huile se dégradant lentement à température ambiante.

2° *Étude de configuration* (*voir* tableau). — Les énamines **1** n'existent que sous une seule configuration car, en RMN, on n'observe qu'un seul singulet δ = CH. Le spectre de RMN de l'énamine **1** *a* présente deux H aminés, l'un libre (δ 6,60), l'autre chélaté (δ 9,30); les énamines **1** *b* et **1** *e*, ayant des valeurs δ NH élevées, sont chélatées aussi; ce qui impose donc une configuration *Z*. D'autre part, les valeurs δ = CH observées pour les dialkyl-

énamines **1** *c* et **1** *d* sont proches des $\delta = CH$ (*Z*) observées pour **1** *a*, **1** *b* et **1** *e* et des $\delta = CH$ (*Z*) (6,40) calculées ([11], [12]). De plus, les spectres ultraviolets des énamines **1** (sauf **1** *e*) sont très semblables. Les énamines **1** *c* et **1** *d* ont donc également la configuration *Z*.

II. β-PHÉNYL β-NITROÉNAMINES **2**. — 1° *Synthèse*. — Pour synthétiser ces énamines **2** nous avons d'abord cherché à obtenir un éther énolique correspondant **7**; pour cela, nous avons préparé l'acétal **8** par chauffage, pendant 7 h à 130°, d'orthoformiate d'éthyle (110 cm³) et de phénylnitrométhane (70 g) préparé selon [13], dans du toluène anhydre (77 cm³), avec élimination azéotropique de l'éthanol formé, en présence de $ZnCl_2$ (0,5 g) catalyseur, mais en l'absence d'anhydride acétique (généralement utilisé pour ce type de condensation) à cause de l'action de cet anhydride sur les dérivés nitrés [14] :

$$Ph-CH_2-NO_2 \xrightarrow[\text{toluène, Rfx}]{HC(OEt)_3,\ (ZnCl_2)} \underset{\mathbf{8}}{O_2N(Ph)CH-CH(OEt)_2} \xrightarrow[\text{(2) HCl conc.}]{\text{(1) NaOEt}} \underset{\mathbf{7}}{O_2N(Ph)C=CH-OEt.}$$

Après distillation des fractions de tête, il reste l'acétal **8** brut (Rdt 45 %) utilisable pour le stade suivant. Ce produit brut ne peut être distillé sans décomposition partielle ($É_{3-5} \sim$ 115-135°); cependant la recristallisation du distillat dans l'éther isopropylique donne des cristaux purs de *diéthoxy*-1.1 *nitro*-2 *phényl*-2 *éthane* **8**. — $C_{12}H_{17}NO_4$. F 48°. Spectre infrarouge ($CHCl_3$) : ν_{Ph} 1 602 cm^{-1}, ν_{NO_2} 1 550 et 1 370 cm^{-1}. Spectre de RMN ($CDCl_3$) : CH—CH 5,27 et 5,63 système AB (J = 7 Hz); un CH_3 0,99 t (J = 7 Hz); l'autre CH_3 1,25 t (J = 7 Hz); OCH_2 3,65 massif, car les deux OCH_2CH_3 ne sont pas magnétiquement équivalents.

Le chauffage de cet acétal **8** sur acide paratoluènesulfonique ne permet pas d'obtenir l'éther énolique **7** et ne conduit qu'à des produits de dégradation; mais par action de l'éthylate de sodium, l'acétal **8** est transformé en son dérivé sodé, lequel par simple acidification au moyen de HCl concentré, conduit à l'*éthoxy*-2 *nitro*-1 *phényl*-1 *éthylène* **7** distillable sous azote (Rdt 67 %). $C_{10}H_{11}NO_3$. $É_{1,5}$ 144-148°; n_D^{18} 1,574 0. Spectre infrarouge (film) : $\nu_{C=C}$ 1 645 cm^{-1}, ν_{Ph} 1 600 cm^{-1}, ν_{NO_2} 1 500 et 1 300 cm^{-1}. Spectre de RMN ($CDCl_3$) : CH_3 1,32 t (J = 7 Hz); OCH_2 4,18 q (J = 7 Hz); =CH 8,23 s; C_6H_5 7,37 massif étroit. Spectre ultraviolet (EtOH) : λ_{max} 210 (ε 9 500), 232 (ε 9 300), 298 nm (ε 4 600).

Comme précédemment, la substitution de l'éther **7**, par l'ammoniac et les amines, conduit quantitativement aux énamines **2** dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau :

$$\begin{matrix}Ph\\ \quad\diagdown\\ \quad C=CH-OEt\\ \quad\diagup\\ O_2N\end{matrix} \xrightarrow[\text{éthanol}]{RR'NH} \begin{matrix}Ph \qquad H\\ C=C\\ O=N \qquad N-R'\\ O\text{- - -}H\end{matrix} \quad \text{ou} \quad \begin{matrix}Ph \qquad NRR'\\ C=C\\ O_2N \qquad H\end{matrix}$$

2 *Z* { (*a*) R′ = H; (*b*) R′ = Me; (*e*) R′ = Ph } **2** *E* { (*c*) R = R′ = Me; (*d*) R = R′ = Et. }

2° *Étude de configuration* (*voir* tableau). — Chacune des énamines **2** n'existe également que sous une seule configuration, car, en RMN, on n'observe qu'un seul singulet $\delta = CH$, mais très différent selon la classe de l'énamine. Or, $\delta = CH$ (*E*) > $\delta = CH$ (*Z*) à cause

de l'effet de déblindage de NO_2 sur H en *cis*. Les énamines primaire **2** *a* et secondaires **2** *b* et **2** *e* existent sous la configuration Z stabilisée par liaison hydrogène, tandis que les énamines tertiaires **2** *c* et **2** *d* existent sous la configuration *E*. Des valeurs $\delta = CH$ très comparables à celles des énamines **2** ont été signalées [15] pour des β-alkyl β-nitro-énamines *Z* et *E*. La comparaison des $\delta = CH$ observés avec les $\delta = CH$ calculés ([11], [12]) confirme cette attribution de configuration. De plus, les spectres ultraviolets des énamines **2** *Z* sont très différents de ceux des énamines **2** *E*.

III. La *désamination nitreuse* des énamines **1** *a* et **2** *a*, au moyen de nitrite de butyle, ne nous a pas permis d'isoler ou de piéger par un diène le phénylnitroacétylène attendu, bien que les spectres infrarouges des produits bruts de réaction présentent une bande à 2 230 cm^{-1}.

Les analyses élémentaires des composés nouveaux sont en accord avec les formules proposées.

(*) Remise le 17 septembre 1979 et acceptée, après révision, le 24 septembre 1979.

[1] (*a*) M. CARIOU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 212; (*b*) A. TANAKA, T. USUI et S. YOSHINA, *Heterocycles*, 1975, p. 1087 et *J. Heterocyclic Chem.*, 16, (3), 1979, p. 493.

[2] R. PERROT et R. BERGER, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 185.

[3] R. C. CAMPBELL et F. J. SCHULTZ, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 1877.

[4] Z. RAPPOPORT et S. HOZ, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 1975, p. 272.

[5] J. P. FREEMAN et W. D. EMMONS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1712.

[6] I. IWAI, K. TOMITA et J. IDE, *Chem. Pharm. Bull. (Japan)*, 13, (2), 1965, p. 118.

[7] W. E. PARHAM et J. L. BLEASDALE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4664.

[8] M. SHIGA, M. TSUMASHINA, H. KONO, I. MOTOYAMA et K. HATA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43 (3), 1970, p. 841.

[9] J. P. BELON et R. PERROT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1977, p. 329.

[10] O. CONVERT, P. BASSINET, J. PINSON et J. ARMAND, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1602.

[11] U. E. MATTER, C. PASCUAL, E. PRETSCH, A. PROSS, W. SIMON et S. STERNHELL, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 691.

[12] G. DESCOTES, Y. BAHUREL, M. BOURILLOT, G. PINGEON et R. ROSTAING, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 282.

[13] A. P. BLACK et F. H. BABERS, *Synthèses organiques*, Masson, Paris, 2, 1949, p. 465.

[14] F. R. STERMITZ et D. W. NEISWANDER, *Tetrahedron*, 31 (7), 1975, p. 655.

[15] A. I. FETELL et H. FEUER, *J. Org. Chem.*, 43 (3), 1978, p. 497 et 43 (6), 1978, p. 1238.

[16] Spectres infrarouges enregistrés par M[lle] M. H. Hidrio, sur « Perkin-Elmer 257 ». Spectres de RMN enregistrés par M. J. Delaunay, à 60 MHz, sur « Hitachi, Perkin-Elmer R 24 A » (référence interne : TMS). Spectres ultraviolets enregistrés sur « Beckman Acta C III ».

Laboratoires de Synthèse et Électrochimie organiques,
Université catholique de l'Ouest, B.P. n° 808, 49005 *Angers Cedex*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les diverses voies d'accès aux dibromo-*1.1 *oléfines.* Note (*) de **Pierre Perriot, Jean F. Normant** et **Jean Villiéras,** présentée par Henri Normant.

L'alkylation du dibromo et du tribromo méthyl lithium par divers éthers chloro-méthyliques fournit les éthers polybromés correspondants, lesquels, soumis respectivement à l'action du diisopropylamidure de lithium ou du butyllithium à − 110°, puis réchauffés à − 80°, conduisent à la formation de dibromo-1.1 oléfines par β-élimination. La même réaction a été étudiée à partir d'éthers silylés et d'esters.

Polybromo ethers, that can be obtained by alkylation of dibromo and tribromomethyllithium, treated respectively either by lithium diisopropyamide or n-butyllithium at − 110° afforded 1,1-dibromo-olefines after heating up to − 80° via β-elimination. This reaction was also studied with silylated ethers and esters.

Trois méthodes de préparation de dibromo-1.1 oléfines utilisant soit la méthode Wittig ([1], [2]), soit la méthode Wittig Horner [3] ont été proposées :

$$\left.\begin{array}{ll}(1) & CBr_4+Zn+\Phi_3P \\ (2) & C_6H_5HgCBr_3+\Phi_3P\end{array}\right] \rightarrow \Phi_3P{=}CBr_2 \xrightarrow{RCHO} R{-}CH{=}CBr_2,$$

$$(3)\quad (C_2H_5O)_2\underset{\substack{\|\\ O}}{P}{-}CCl_2Li \xrightarrow[-78°,\ THF]{LiBr} (EtO)_2\underset{\substack{\|\\ O}}{P}{-}CBr_2Li \xrightarrow{RCHO} R{-}CH{=}CBr_2.$$

Nous avons montré que la décomposition thermique des α,α-dichloro, β-alkoxycarbénoïdes s'effectue suivant une β-élimination si l'encombrement stérique du système le permet [4] :

$$R{-}\underset{\substack{|\\ OR'}}{CH}{-}CCl_2Li \xrightarrow{-110°,\ -80°} R{-}CH{=}CCl_2, \qquad R'{=}Me,\ Et. \quad \neq SiMe_3.$$

Nous proposons dans cette Note une application de cette réaction à la préparation de dibromo-oléfines en deux étapes à partir d'aldéhydes.

Le dibromométhyllithium ainsi que le tribromométhyllithium peuvent être préparés par métallation du polybromométhane correspondant par le diisopropylamidure de lithium dans le THF [5]. Leur condensation avec l'éther chlorométhylique d'un aldéhyde fournit les éthers di ou tribromés correspondants; la condensation de l'aldéhyde lui-même suivi du traitement de l'alcoolate lithien formé soit par le triméthyl chlorosilane, soit par le chlorure d'acétyle, engendre les éthers silylés ou les esters di et tribromés (*voir* tableaux I et II) :

$$\underset{(Br)}{H{-}CBr_2Li} \rightarrow \begin{cases} \xrightarrow{RCH(OMe){-}Cl} RCH(OMe){-}CHBr_2 \\ \xrightarrow[(2)\ R'Cl]{(1)\ RCHO} R{-}\underset{\substack{|\\ OR'}}{CH}{-}CBr_2{-}H\ (Br), \quad R'{=}Me_3Si,\ CH_3CO \end{cases}$$

TABLEAU I

$R-CH(OR')-CHBr_2$

R	R'	Rdt (%)	É (°/mmHg)	n_D^{20}	^1H RMN (CCl_4) (δ en parties par million)
H	C_2H_5	64	64-66/12	$1,496_2$	1,42, t, 3 H; 3,62, q, 2 H; 3,90, d, 2 H; 5,60, t, 1 H
CH_3	CH_3	62	62/12	$1,504_0$	1,38, d, 3 H; 3,4, s, 3 H; 3,5, m, 1 H; 5,7, d, 1 H
i-C_3H_7	CH_3	54	55-56/0,1	$1,483_5$	1,0, d, 6 H; 2,2, m, 1 H; 3,2, t, 1 H; 3,64, s, 3 H; 5,64, d, 1 H
n-C_4H_9	CH_3	61	79/12	$1,478_5$	0,96, t, 3 H; 1,4, m, 6 H; 3,4, m, 1 H; 3,56, s, 1 H; 5,84, d, 1 H
n-C_6H_{13}	CH_3	55	73/0,1	$1,473_8$	0,92, t, 3 H; 1,36, m, 10 H; 3,32, m, 1 H; 3,46, s, 3 H; 5,72, d, 1 H
C_2H_5	$-CO-CH_3$	63	54/0,1	$1,489_4$	1,0, t, 3 H; 1,84, m, 2 H; 2,14, s, 3 H; 5,0, m, 1 H; 5,82, d, 1 H
n-C_6H_{13}	$-CO-CH_3$	64	102/0,2	$1,479_0$	0,92, t, 3 H; 1,38, m, 8 H; 1,88, m, 2 H; 2,1, s, 3 H; 5,04, m, 1 H; 5,78, d, 1 H

TABLEAU II

$R-CH(OR')-CBr_3$

R	R'	Rdt (%)	É (°/mmHg)	n_{20}^D	^1H RMN (CCl_4) (δ en parties par millions)
CH_3	CH_3	86	93,5/12	$1,542_0$	1,52, d, 3 H; 3,56, s, 3 H; 3,64, m, 1 H
n-C_3H_7	CH_3	97	69-72/0,1	$1,537_0$	1,0, t, 3 H; 1,68, m, 4 H; 3,46, t, 1 H; 3,70, s, 3 H
i-C_3H_7	CH_3	80	56-8/0,05	$1,534_6$	1,1, q, 6 H; 2,36, m, 1 H; 3,26, d, 1 H; 3,54, s, 3 H
n-C_4H_9	CH_3	92	85/0,05	$1,528_4$	1,0, t, 3 H; 1,54, m, 6 H; 3,5, m, 1 H; 3,78, s, 3 H
C_2H_5	$-Si(CH_3)_3$	80	65/0,1	$1,509_2$	0,30, s, 9 H; 1,12, t, 3 H; 1,78, m, 1 H; 2,24, m, 1 H; 3,88, dd, 1 H

Les rendements obtenus, en particulier pour les dérivés tribromés, sont excellents.

La métallation par action du diisopropylamidure de lithium sur les éthers dibromés (méthode A) et par échange à partir des éthers tribromés (méthode B) s'effectue à − 110° dans le THF et doit être complète avant d'effectuer le réchauffement à − 80°, qui

provoque la décomposition du carbénoïde par β-élimination (*voir* tableau III) :

$$\left.\begin{array}{l} R-\underset{|}{CH}-CHBr_2 \\ \quad OR' \end{array} \xrightarrow[(i\text{-}C_3H_7)_2NLi, THF, -110^\circ]{\text{Méthode A}} \atop \begin{array}{l} R-\underset{|}{CH}-CBr_3 \\ \quad OR' \end{array} \xrightarrow[n\text{-}BuLi, THF, -110^\circ]{\text{Méthode B}} \right\} \rightarrow R-\underset{\underset{OR'}{|}}{CH}-CBr_2Li \xrightarrow[-80^\circ, -R'OLi]{} R-CH=CBr_2.$$

TABLEAU III

$$\begin{array}{l} R-\underset{|}{CH}-CHBr_2 \\ \quad OR' \end{array} \xrightarrow[+ \, >N< (Li)]{\text{Méthode A } (^d)} \searrow \quad R-CH=CBr_2. \quad \nearrow \xrightarrow[\text{Méthode B } (^e)]{+BuLi} \begin{array}{l} R-\underset{|}{CH}-CBr_3 \\ \quad OR' \end{array}$$

$R-CH=CBr_2$	Rdt (%) Méthode A	Méthode B	É (°/mmHg)	n_{20}^{D}	^1H RMN (CCl_4) (δ en parties par millions)
$CH_2=CBr_2$	24 ([a])	16 ([a])	82/760	1,472₀	6,75, s
$CH_3-CH=CBr_2$	45 ([a])	50 ([a])	56/70	$1,497_5$	1,84, d, 3 H; 6,52, q, 1 H
$n\text{-}C_3H_7-CH=CBr_2$	–	50 ([a])	56-58/12	$1,507_3$	0,88, t, 3 H; 1,46, m, 2 H; 2, m, 2 H; 6,28, t, 1 H
$i\text{-}C_3H_7-CH=CBr_2$	58 ([a])	39 ([a])	48/12	$1,499_2$	1,18, d, 1 H; 2,6, m, 1 H; 6,18, d, 1 H
$n\text{-}C_4H_9-CH=CBr_2$	83 ([a])	70 ([a])	72-74/12	$1,498_0$	0,92, t, 3 H; 1,8, m, 4 H; 2,12, m, 2 H; 6,28, t, 1 H
$C_2H_5-CH=CBr_2$	54 ([b])	50 ([c])	76/75	$1,517_0$	1,02, t, 3 H; 2,12, m, 2 H; 6,38, t, 1 H
$C_6H_{13}-CH=CBr_2$	73 ([b])	–	63/0,1	$1,497_0$	0,92, t, 3 H; 1,38, m, 8 H; 2,12, m, 2 H; 6,38, t, 1 H

([a]) $R'=CH_3$; ([b]) $R'=-CO-CH_3$; ([c]) $R'=Si(CH_3)_3$.

([d]) Méthode A : A 22 mmoles de BuLi dans 30 ml d'éther on ajoute 22 mmoles de diisopropyl amine vers − 15°C. On laisse la température remonter à 0°C en 15 mn. 15 ml de THF sont alors additionnés à − 60°C puis l'on refroidit le mélange à − 110°C. 20 mmoles d'éther dibromé $R-\underset{\underset{OCH_3}{|}}{CH}-CHBr_2$ sont introduits en 30 mn et on laisse ensuite la température du milieu réactionnel remonter à − 60°C en 30 mn. Après hydrolyse (H_2SO_4 20 %) la dibromo oléfine est isolée par distillation.

([e]) Méthode B : A 20 mmoles d'éther tribromé $R-\underset{\underset{OCH_3}{|}}{CH}-CBr_3$ dans 50 ml d'éther et 50 ml de THF on ajoute 22 mmoles de BuLi 1 N dans l'éther à − 115°C. L'agitation est poursuivie 1 h; on laisse alors remonter la température vers − 60°C en 30 mn. Après hydrolyse (H_2SO_4 20 %) on isole la dibromo-1.1 oléfine par distillation.

Les rendements en dibromooléfines ainsi obtenus sont satisfaisants, mis à part le premier terme $CH_2=CBr_2$ trop vulnérable aux attaques des nucléophiles présents dans le milieu réactionnel lors du réchauffement à − 80°.

(*) Remise le 15 octobre 1979.

[1] E. J. Corey et P. L. Fuchs, *Tetr. Letters*, 1972, p. 3769.
[2] D. Seyferth, H. D. Simmons et G. Scrigh, *J. Organometal. Chem.*, 3, 1965, p. 337.
[3] P. Savignac et P. Coutrot, *Synthesis*, 1976, p. 197.
[4] J. Villieras, C. Bacquet et J. F. Normant, *J. Organomet. Chem.*, 97, 1975, p. 358.
[5] J. Villieras, C. Bacquet et J. F. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 1797.

Laboratoire de Chimie des Organoéléments,
Université Paris-VI, 4, *place Jussieu,* Tour 44, 75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *La fixation des acides cyanurique et thiocyanurique aux composés éthyléniques activés.* Note (*) de **André Étienne, Georges Lonchambon** et **Pierre Giraudeau**, présentée par Henri Normant.

Les acides cyanurique et trithiocyanurique s'additionnent sur les composés éthyléniques électrophiles pour donner respectivement des dérivés de la forme isocyanurique, soit des trioxo-2.4.6 perhydrotriazines-1.3.5 N-substituées et des dérivés de la forme thiocyanurique, soit des triazines-1.3.5 S-substituées en 2.4.6.

Cyanuric and thiocyanuric acid add to ethylenic electrophile compounds and give respectively isocyanuric form derivatives which are 2,4,6-trioxo 1,3,5-perhydrotriazines N-substituted and thiocyanuric form derivatives which are 1,3,5-triazines 2,4,6 S-substituted.

Parmi les multiples exemples d'additions nucléophiles de corps porteurs d'un hydrogène mobile sur les composés éthyléniques électrophiles, la réaction de l'acide cyanurique, **1** *a*, et de l'acide isocyanurique, **1** *b*, sur ces substrats n'a fait l'objet que de recherches fragmentaires. Quant à l'addition de l'acide trithiocyanurique, **2** *a*, elle ne semble pas, à notre connaissance, avoir été décrite. Ces réactions ont retenu notre attention comme suite à nos études sur la synthèse de dérivés triaziniques symétriques.

On sait que l'acide cyanurique, bien que faiblement nucléophile, en solution dans le DMF ou dans le DMSO, s'additionne, en présence de triéthylamine (NEt_3) ou de Triton B, sous sa forme isocyanurique, **1** *b*, à l'acrylonitrile, **3** *a* ([1], [2], [3]), à l'acrylamide, **3** *b* [4] et à l'acrylate d'éthyle, **3** *c* ([1], [2], [3]), pour donner respectivement les tris (cyano-2 éthyl)-1.3.5 tris (carbamoyl-2 éthyl)-1.3.5 et tris (éthoxycarbonyl-2 éthyl)-1.3.5 trioxo-2.4.6 perhydrotriazines-1.3.5, **4** *a*, **4** *b*, et **4** *c*.

Nous avons étudié à nouveau cette réaction avec les réactifs précités, **1** et **2**, en l'appliquant à d'autres composés éthyléniques activés tels que la méthylvinylcétone, **3** *d*, les phényl, chloro-4, dichloro-2.4 et trichloro-2.4.5 phénylvinylsulfones, **3** *e*, **3** *f*, **3** *g*, **3** *h*, ainsi qu'aux éthènesulfonates de phényle, de chloro-4, de dichloro-2.4 et de trichloro-2.4.5 phényle, **3** *i*, **3** *j*, **3** *k* et **3** *l*, beaucoup plus électrophiles que les dérivés acryliques et, de ce fait, très réactifs vis-à-vis des acides cyanurique et thiocyanurique.

Le substrat sur lequel on a examiné les conditions optimales de la réaction de l'acide cyanurique, **1** *a*, ou plutôt de sa forme tautomère iso, **1** *b*, est la phénylvinylsulfone, **3** *e*. Ainsi, l'acide isocyanurique, **1** *b* (10 mmol), en suspension dans l'éthanol (30 cm^3) s'additionne à la phénylvinylsulfone, **3***e* (30 mmol), en présence de NEt_3, pour donner quantitativement, à la température ambiante (5 jours), ou à l'ébullition (6 h), la tris (phénylsulfonyl-2 éthyl)-1.3.5 trioxo-2.4.6 perhydrotriazine-1.3.5, **4** *e*.

On sait que la catalyse basique est, le plus souvent, nécessaire avec les pseudo-acides ou encore avec les acides faibles comme les amides. Dans le cas précédent, la NEt_3 convient mais d'autres composés peuvent être utilisés comme, par exemple, la tributylphosphine ou le Triton B. En revanche, en présence de soude ou de tertiobutylate de potassium, l'addition n'est que partielle et on assiste à une dégradation du composé éthylénique **3** *e*.

L'influence d'un milieu solvant a été aussi envisagée avec le DMSO, le DMF, l'éthanol, l'eau, l'acétone et le chloroforme ; on constate ainsi que la réaction est plus rapide dans le DMF ou le DMSO (seuls solvants dans lesquels l'acide cyanurique est soluble en quantité appréciable) que dans l'éthanol ou l'eau, et qu'elle est très lente dans l'acétone ou le chloro-

forme. En revanche, au reflux de l'acide acétique ou d'une solution d'acide sulfurique normale, on retrouve l'acide cyanurique en totalité et on constate une polymérisation progressive de l'éthylénique **3** *e*; le même phénomène a lieu lorsque l'on emploie la NEt_3 comme solvant.

Dans les conditions optimales décrites pour la phénylvinylsulfone, **3** *e* (à savoir réaction dans l'éthanol, à la température ambiante et en présence de NEt_3), l'acide isocyanurique **1** *b* s'additionne facilement sur les chloro-4, dichloro-2.4 et trichloro-2.4.5 phénylvinylsulfones, **3** *f*, **3** *g*, **3** *h*, ainsi que sur les éthènesulfonates de phényle, de chloro-4, dichloro-2.4 et trichloro-2.4.5 phényle, **3** *i*, **3** *j*, **3** *k* et **3** *l*, pour donner respectivement les isocyanurates trisubstitués arylsulfonyl-2 éthylés **4** *f*, **4** *g*, **4** *h* et aryloxysulfonyl-2 éthylés **4** *i*, **4** *j*, **4** *k*, **4** *l*. L'éthènesulfonate de trichloro-2.4.5 phényle, **3** *l*, est l'éthylénique le plus réactif avec **1** puisqu'il fournit quantitativement l'isocyanurate **4** *l* au bout de 5 h.

HO, N, OH (1a) ⇄ (1b) + $CH_2=CH-Z$ (3) ⟶ CH_2CH_2Z (4)

HS, N, SH (2a) ⇄ (2b) ⟶ ZCH_2CH_2S, SCH_2CH_2Z (5)

Z :

a) CN b) $CONH_2$
c) $CO_2C_2H_5$ d) $COCH_3$
e) $SO_2C_6H_5$ f) $SO_2C_6H_4Cl$-4
g) $SO_2C_6H_3Cl_2$-2,4 h) $SO_2C_6H_2Cl_3$-2,4,5
i) $SO_3C_6H_5$ j) $SO_3C_6H_4Cl$-4
k) $SO_3C_6H_3Cl_2$-2,4 l) $SO_3C_6H_2Cl_3$-2,4,5

De la même manière, l'acide isocyanurique s'additionne à la méthylvinylcétone **3** *d*, dans l'éthanol et en présence de NEt_3 (48 h à la température ambiante ou 3 h au reflux de l'éthanol) pour donner la tris (butanone-3 yl-1)-1.3.5 trioxo-2.4.6 perhydrotriazine-1.3.5, **4** *d*. En revanche, avec l'acrylonitrile, **3** *a*, l'acrylamide, **3** *b*, et l'acrylate d'éthyle, **3** *c*, éthyléniques les moins réactifs avec **1**, aucune transformation n'est observée dans l'éthanol; ce n'est qu'en solution dans le DMF et en présence de Triton B (120° pendant 10 à 20 h) que les isocyanurates trisubstitués **4** *a*, **4** *b* et **4** *c* sont obtenus.

Enfin, signalons qu'aucune réaction n'a été observée avec des éthyléniques non ou peu électrophiles, tels que le méthylvinyléther, le styrène et l'acétate de vinyle.

L'addition de l'acide trithiocyanurique **2** aux substrats éthyléniques mentionnés ci-dessus s'effectue, dans les conditions qui nous avaient donné les meilleurs résultats précédemment, à savoir : addition dans l'éthanol et en présence de triéthylamine, mais elles sont plus rapides. Les produits sont alors des dérivés de la structure triazinethiol, **2** *a*, plutôt que de la forme perhydrotriazinethione, **2** *b*, ce qui s'explique par la plus grande nucléophilie du soufre par rapport à l'azote.

Ainsi, l'acide trithiocyanurique **2** *a* (10 mmol), en suspension dans l'éthanol et en présence de NEt_3 (1 mmol), s'additionne à la phénylvinylsulfone. **3** *e* (30 mmol) pour donner la tris (phénylsulfonyl-2 éthylthio)-2.4.6 triazine-1.3.5. **5** *e* (réaction complète en 48 h à la température ambiante, en 1 h au reflux de l'éthanol).

De la même manière, le réactif soufré **2** *a* s'additionne aux chloro-4, dichloro-2.4 et trichloro-2.4.5 phénylvinylsulfones **3** *f*, **3** *g* et **3** *h* ainsi qu'aux éthènesulfonates de phényle, de chloro-4, de dichloro-2.4 et de trichloro-2.4.5 phényle, **3** *i*, **3** *j*, **3** *k* et **3** *l* pour donner les tris [(arylsulfonyl)-2 éthylthio]-2.4.6 triazines-1.3.5, **5** *f*, **5** *g*, **5** *h* et tris [(aryloxysulfonyl)-2

éthylthio]-2.4.6 triazines-1.3.5, *5i*, *5j*, *5k* et *5l*. Là aussi, l'éthènesulfonate de trichloro-2.4.5 phényle est le plus réactif puisqu'il fournit, avec **2** *a*, la triazine **5** *l*, rapidement (2 h à la température ambiante).

L'acide trithiocyanurique se fixe sur la méthylvinylcétone, **3** *d* à la température ambiante (24 h), dans l'éthanol et en présence de NEt_3 pour donner le thiocyanurate **5** *d*, alors qu'avec l'acrylonitrile **3** *a* et l'acrylamide **3** *b*, la réaction est moins facile. En effet, les produits **5** *a* et **5** *b* ne se forment qu'à 100° (6 à 8 h) dans le DMF et en présence de NEt_3. Signalons qu'aucun de ces produits d'addition n'a pu être isolé avec l'acrylate d'éthyle **3** *c*.

Les structures isocyanuriques des produits **4** et thiocyanuriques des produits **5** ont été établies d'après les caractéristiques spectrales de ces composés (RMN, infrarouge et ultraviolet). Ainsi, en RMN (solvant $CDCl_3$ ou DMSO D_6), les protons méthyléniques en α de l'azote (N CH_2CH_2Z) des isocyanurates **4** sont caractérisés par des triplets centrés entre $\delta=3{,}5$ et 4,15, tandis que les protons méthyléniques en α du soufre ($-SCH_2CH_2Z$) des thiocyanurates **5** sont caractérisés par des multiplets ou des singulets déplacés vers les champs forts et centrés entre $\delta=3{,}2$ et 3,75. De plus, pour les produits **4** *a* à **4** *l* et **5** *a*, **5** *b*, **5** *d*, les signaux correspondant aux quatre protons méthyléniques ($-CH_2CH_2-$) sont du type A_2B_2 ou A_2X_2, alors que, pour les produits **5** *e* à **5** *l*, ils sont pratiquement du type A_4 : cette coalescence des signaux implique un environnement très voisin des quatre protons méthyléniques que l'on retrouve effectivement dans la structure thiocyanurique de ces composés.

Pour les produits **4**, on note en infrarouge (KBr) la présence de bandes C = O (1 680 cm^{-1}) et, pour les produits **5**, de bandes $-N=\underset{|}{C}-S-$ (1 485 et 1 260 cm^{-1}). De plus, les isocyanurates **4** absorbent peu en ultraviolet alors que l'on note une absorption intense pour les thiocyanurates **5** entre $\lambda=250$ et 260 nm, avec des $\varepsilon \approx 45\,000$. Les valeurs précédentes sont caractéristiques des cyanurates et des thiocyanurates trisubstitués ([5], [6]).

PRODUITS. — *Trioxo*-2.4.6 *perhydrotriazines*-1.3.5 *substituées en* 1.3.5, **4**. — Cyano-2 éthyl, $C_{12}H_{12}N_6O_3$, F_{inst} 227° (AcOH), Litt [1], F 228-230°, **4** *a*. Carbamoyl-2 éthyl, $C_{12}H_{18}N_6O_6$, F_{inst} 232° (MeOH), Litt [4], F 299°, **4** *b*. Éthoxycarbonyl-2 éthyl, $C_{18}H_{27}N_3O_9$, F_{inst} 54° (*i*PrOH), Litt [1], F 50-52°, **4** *c*. Butanone-3 yl-1, $C_{15}H_{21}N_3O_6$, F_{inst} 124° (*i*PrOH), **4** *d*. Phénylsulfonyl-2 éthyl, $C_{27}H_{27}N_3O_9S_3$, F_{inst} 198° (MeOH), **4** *e*. (Chloro-4 phénylsulfonyl)-2 éthyl, $C_{27}H_{24}N_3O_9S_3Cl_3$, F_{inst} 180° (EtOH), **4** *f*. (Dichloro-2.4 phénylsulfonyl)-2 éthyl, $C_{27}H_{21}N_3O_9S_3Cl_6$, F_{inst} 215° (MeCOEt), **4** *g*. (Trichloro-2.4.5 phénylsulfonyl)-2 éthyl, $C_{27}H_{18}N_3O_9S_3Cl_9$, F_{inst} 220° (AcOH), **4** *h*. Phényloxysulfonyl-2 éthyl, $C_{27}H_{27}N_3O_{12}S_3$, F_{inst} 136° (MeOH), **4** *i*. (Chloro-4 phényloxysulfonyl)-2 éthyl, $C_{27}H_{24}N_3O_{12}S_3Cl_3$, F_{inst} 120° (MeOH), **4** *j*. (Dichloro-2.4 phényloxysulfonyl)-2 éthyl, $C_{27}H_{21}N_3O_{12}S_3Cl_6$, F_{inst} 116° (MeOH), **4** *k*. (Trichloro-2.4.5 phényloxysulfonyl)-2 éthyl, $C_{27}H_{18}N_3O_{12}S_3Cl_9$, F_{inst} 122° (MeOH), **4** *l*.

Triazines-1.3.5 *substituées en* 2.4.6, **5**. — Cyano-2 éthylthio, $C_{12}H_{12}N_6S_3$, F_{inst} 94° (AcOH), **5** *a*. Carbamoyl-2 éthylthio, $C_{12}H_{18}N_6O_3S_3$, F_{inst} 229° (AcOH), **5** *b*. Butanone-3 ylthio, $C_{15}H_{21}N_3O_3S_3$, F_{inst} 78° (C_6H_{12}), **5** *d*. Phénylsulfonyl-2 éthylthio, $C_{27}H_{27}N_3O_6S_6$, F_{inst} 170° (AcOH), **5** *e*. (Chloro-4 phénylsulfonyl)-2 éthylthio, $C_{27}H_{24}N_3O_6S_6Cl_3$, F_{inst} 149° (AcOH), **5** *f*. (Dichloro-2.4 phénylsulfonyl)-2 éthylthio, $C_{27}H_{21}N_3O_6S_6Cl_6$, F_{inst} 164° (AcOH), **5** *g*. (Trichloro-2.4.5 phénylsulfonyl)-2 éthylthio, $C_{27}H_{18}N_3O_6S_6Cl_9$, F_{inst} 212° (AcOH), **5** *h*. Phényloxysulfonyl-2 éthylthio, $C_{27}H_{27}N_3O_9S_6$, F_{inst} 102° (AcOH), **5** *i*. (Chloro-4 phényloxysulfonyl)-2 éthylthio, $C_{27}H_{24}N_3O_9S_6Cl_3$, F_{inst} 135° (AcOH), **5** *j*. (Dichloro-2.4 phényloxysulfonyl)-2 éthylthio, $C_{27}H_{21}N_3O_9S_6Cl_6$, F_{inst} 117° (AcOH), **5** *k*. (Trichloro-2.4.5 phényloxysulfonyl)-2 éthylthio, $C_{27}H_{18}N_3O_9S_6Cl_9$, F_{inst} 124° (AcOH), **5** *l*.

(*) Remise le 15 octobre 1979.

[1] T. C. FRAZIER, E. D. LITTLE et B. E. LLOYD, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 1944.
[2] V. G. OSTROVERKHOV et A. A. KURNIENKO, *Ukr. Khim. Zh.*, 32, (10), 1966, p. 1085.
[3] A. SADLE, Allied Chemical Corp., brevet américain 3 485 833, 1969.
[4] D. PORRET, Ciba Ltd, brevet américain 3 432 500, 1969.
[5] M. L. TOSATO et L. PAOLONI, *J. Chem. Soc.*, 1966, p. 909.
[6] H. KOOPMAN, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 80, 1961, p. 158.

Laboratoire de Chimie industrielle,
Conservatoire national des Arts et Métiers, 292, *rue Saint-Martin*, 75141 *Paris Cedex* 03.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles méthodes de synthèse des méthylsélénoacétals et cétals.* Note (*) de **Alfredo Cravador** et **Alain Krief,** présentée par Marc Julia.

Les bis (méthylséléno) acétals et cétals sont facilement accessibles à partir de dérivés carbonylés et de méthyltriméthylsilylsélénure ou de tris (méthylséléno) borane. Ces réactions excluent l'utilisation de méthylsélénol et dans le cas du borane ne requièrent pas une catalyse acide.

Bis (methylseleno) acetals and ketals are easily available from carbonyl compounds and methyltrimethylsilylselenide or tris (methylselenol) borane. These reactions avoid the use of methylselenol. The reaction of borane does not need acid catalysis.

Les sélénoacétals et cétals se sont révélés de puissants intermédiaires en synthèse [1]. Ils sont en général préparés à partir de dérivés carbonylés ([2], [3]) ou à partir de bis (séléno) 1.1-alkyllithiums ([2], [4]).

La synthèse des sélénoacétals à partir de dérivés carbonylés est une réaction aisée, se faisant rapidement à température ambiante mais nécessitant la présence de catalyseurs acides ([2], [3]). D'autre part, les synthèses décrites des dérivés sélénométhylés ([2 *b*], [3]) requièrent l'utilisation de méthylsélénol particulièrement volatil et malodorant.

Nous montrons dans cette Note que le méthyltriméthylsilylsélénure réagit sur les dérivés carbonylés dans le chloroforme en présence de chlorure d'aluminium pour conduire aux acétals et cétals séléniés correspondants avec de bons rendements [5] (schéma 1, méthode A).

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \!\!> C=O \xrightarrow[B\,(SeCH_3)_3\ (\text{méthode B})]{Me_3SiSeCH_3/AlCl_3\ (\text{méthode A})} \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \!\!> C \begin{matrix} SeCH_3 \\ SeCH_3 \end{matrix}$$

Schéma 1

R_1	R_2	Rendement (%) Méthode A	Méthode B
$(CH_3)_3C$	H	71 (2,5 h) A_1	–
$C_{10}H_{21}$	H	80 (1 h) A_2	74 (7 h)
$(CH_3)_2C=CH(CH_2)_2-CH(CH_3)CH_2$	H	8 (4 h) A_1	60 (5 h)
CH_3	CH_3	62 (3 h) A_1	45 (15 h)
CD_3	CD_3	68 (5 h) A_1	–
C_9H_{19}		77 (1,2 h) A_1	16 (5 ou 23 h)
$CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$	CH_2	72 (3 h) A_1	65 (4 h)
3-cholestanone sélénocétal	CH_3	77 (3 h) A_2	54 (7 h)

L'intérêt de cette méthode réside dans l'accessibilité des réactifs. En effet, le méthyltriméthylsilylsélénure est aisément préparé par action de l'hydruroaluminate de lithium sur le diméthyldisélénure [6] dans l'éther et réaction subséquante du chlorure de triméthylsilyle (40°, 0,8 h). Le mélange brut contient le chlorure d'aluminium nécessaire pour le succès de la réaction ultérieure (schéma 2).

$$2\,CH_3SeSeCH_3 + AlLiH_4 + 4\,(CH_3)_3SiCl \rightarrow 4\,CH_3SeSi\,(CH_3)_3 + AlCl_3 + LiCl + 2\,H_2.$$

Schéma 2

La réaction d'acétalisation est optimale dans le chloroforme; il suffit donc de chasser rapidement l'éther et de le remplacer par ce solvant pour obtenir une suspension qui peut être directement utilisée (méthode A_2). Cette suspension stockée sous azote est tout aussi active même après 15 jours.

Nous avons aussi observé que l'utilisation de la solution surnageante conduit à des résultats similaires (méthode A_1).

Dans les conditions précitées, le citronellal ne conduit pas aux méthylsélénoacétals, mais à un mélange complexe incluant des produits de cyclisation, habituellement obtenus par simple traitement du citronellal en milieu acide [7].

Le triméthylsilylméthylséléniure est inerte [3] vis-à-vis des dérivés carbonylés en l'absence d'acide et conduit aux O (triméthylsilyl) monométhylsélénoacétals et cétals en présence de chlorure de zinc ([3], [8]).

Nous avons recherché des réactifs permettant de synthétiser les méthylsélénoacétals en l'absence d'acide. Le triméthylsélénoborane [9] s'est révélé particulièrement adéquat [10] pour la synthèse des sélénoacétals y compris pour celle du citronellal (schéma 1, méthode B). Les rendements en sélénocétals sont quant à eux plus modestes et du vinylséléniure est souvent isolé comme sous-produit de la réaction.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — 1. *Préparation de la solution de triméthylsilylméthylséléniure.* — On additionne lentement une solution de diméthyldiséléniure [6] (9,4 g, 50.10^{-3} mole) dans l'éther anhydre (10 ml) à une suspension de $AlLiH_4$ (0,93 g; 25.10^{-3} mole) dans l'éther (10 ml) maintenue à 0° sous azote. Après 0,2 h, le chlorure de triméthylsilyle (10,8 g; 0,1 mole) est ajouté à son tour, et la suspension agitée à 20° pendant 0,2 h et refluée pendant 0,8 h. L'éther est chassé sous un faible vide et est remplacé par 20 ml de chloroforme anhydre. On obtient 32 ml d'une suspension (titrant 3,1 normale en considérant un rendement quantitatif).

2. *Synthèse du bis (méthylséléno)*-1,1-*undécane (méthode A 2).* — On additionne 1 ml ($3.1\ 10^{-3}$ mole) de la suspension précédente à une solution d'undecanal (170 mg; 10^{-3} mole) dans le chloroforme (0,5 ml). La solution est agitée sous azote 1 heure à 20°, hydrolysée, extraite à l'éther (10 ml). La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. Le résidu obtenu après filtration et évaporation des solvants est purifié par chromatographie sur plaque (SiO_2, 2mm, élution par le pentane R_f : 0,3). On obtient 274 mg, 80 % d'acétal sélénié.

Synthèse du bis (méthylséléno)-1,1-*undécane (méthode B).* — L'undécanal (170 mg; 10^{-3} mole) et le tri (méthylséléno) borane [9], préalablement distillé (338 mg, 10^{-3} mole), dans le chloroforme (0,5 ml) sont agités, sous azote, pendant 7 heures. On hydrolyse et extrait à l'éther (20 ml). La phase organique est lavée à l'eau et séchée sur sulfate de magnésium. Le résidu obtenu après filtration et évaporation des solvants est purifié par chromatographie sur plaque *(vide supra)*; on obtient 252 mg; 74 % d'acétal sélénié.

(*) Remise le 17 septembre 1979.

[1] A. KRIEF, *Synthetic Methods Using α-Heterosubstituted Carbanions*, (à paraître).

[2] (*a*) D. SEEBACH et N. PELETIES, *Chem. Ber.*, 105, 1972, p. 511; (*b*) D. VAN ENDE, W. DUMONT et A. KRIEF, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 14, 700 et références citées.

[3] W. DUMONT et A. KRIEF, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 16, 1977, p. 540.

[4] (*a*) S. RAUCHER et G. A. KOOLPE, *J. Org. Chem.*, 43, 1978, p. 3794. (*b*) D. VAN ENDE, A. CRAVADOR et A. KRIEF, *J. Organometall. Chem.*, 177, 1979, p. 1.

[5] Le phényltriméthylsilylséléniure réagit similairement. (*a*) C. PARMENTIER, *Mémoire de licence*, Facultés Notre-Dame-de-la-Paix, Namur, juin 1978; (*b*) A. CRAVADOR et A. KRIEF, résultats non publiés.

[6] W. H. H. GUNTHER, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 1202.

[7] Y. NAKATANI et K. KAWASHIMA, *Synthesis*, 1978, p. 147.

[8] Une publication récente de Liotta a confirmé, 2 ans après la divulgation, nos résultats [3], sans pour autant en faire mention. D. LIOTTA, P. B. PATY, J. JOHNSTON et G. ZIMA, *Tet. Lett.*, 1978, p. 5091.

[9] Préparé à partir de $AlLiH_4$, $(CH_3Se)_2$ et de BF_3 : OEt_2 selon W. SIEBERT, W. RUF et R. FULL, *Z. Naturforsh.*, 30 *b*, 1975, p. 642.

[10] Le triphénylsélénoborane a récemment été utilisé par D. L. J. CLIVE [10 *a*] pour la synthèse de phénylsélénoacétals et cétals. L'auteur préconise une catalyse acide. Des travaux simultanément menés dans notre laboratoire [5 *a*] sur le triphénylsélénoborane et le phénylséléno-2 benzodioxaborole-1.3.2 indiquent que ces dérivés sont nettement moins réactifs que le tri (méthylséléno) borane. (*a*) D. L. J. CLIVE et S. MENCHEN, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1978, p. 356.

Facultés universitaires Notre-Dame-de-la-Paix, Département de Chimie,
61, rue de Bruxelles, B-5000 Namur, Belgique.

COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

CONTENTS

VOLUME 289 — SECTION C

No. 10 — SESSION OF OCTOBER 29th 1979

COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLE DES ARTICLES

TOME 289 — N° 10 — SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

Séance du **29** octobre **1979**

PARTIE SCIENTIFIQUE

TABLE DES ARTICLES

TOME 289 — N° 10 — SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

Séance du **29** octobre **1979**

AUTEURS

CINÉTIQUE HÉTÉROGÈNE. — *Oxydation du nitrure de vanadium pulvérulent $VN_{0,95}$ en atmosphère d'oxygène.* Note (*) de **Pierre Lefort, Jean Desmaison** et **Michel Billy**, présentée par Paul Laffitte.

L'oxydation dans l'oxygène du nitrure de vanadium pulvérulent $VN_{0,95}$, entre 512 et 604°C, est régie par un processus de diffusion en volume à travers la couche d'oxyde V_2O_5 formé. A cette réaction, non influencée par la pression, est associée une énergie d'activation de 40 ± 4 kcal.mol^{-1}.

The oxidation of powdered vanadium nitride $VN_{0.95}$ ($31 < \Phi < 40$ µm) was studied in oxygen at pressures in the range 20-730 *Torr, between* 512 *and* 604°C. *The reaction is pressure independent and governed by a volume diffusion process through the oxide scale, mainly constituted of V_2O_5, with an activation energy of* 40 ± 4 *kcal.mol^{-1}.*

Hormis une étude qualitative [1], le seul mémoire [2] relatif à l'oxydation du nitrure de vanadium porte sur une poudre de composition $VN_{0,8}$ traitée au-dessous de 530°C. Mais le mécanisme de la réaction reste encore à préciser dans la mesure où l'analyse cinétique a été limitée aux premiers instants de l'oxydation, sans tenir compte du facteur de forme des échantillons.

Notre expérimentation a porté sur un nitrure obtenu par action de l'azote (N 48 de l'« Air Liquide ») sur le métal (« Goodfellow Metals », pureté 99,7 %) pendant trois jours à 1 300°C. La nitruration, menée en présence de getters (Ti-Zr) pour éviter la contamination par l'oxygène [3], conduit au produit pulvérulent dont les principales caractéristiques sont rapportées au tableau ci-joint (la masse volumique est mesurée par picnométrie sous vide).

TABLEAU

Caractéristiques du nitrure de vanadium.

Composition	Granulométrie (µm)	Paramètre de maille c. f. c. (Å)	Masse volumique (g/cm^3) (exp.)	Masse volumique (g/cm^3) (calc.)
$VN_{0,95}$	$31 < \Phi < 40$	$4,132 \pm 0,003$	$6,1 \pm 0,05$	$6,05 \pm 0,02$

La cinétique d'oxydation a été suivie à l'aide d'une thermobalance enregistreuse entre 512 et 604°C, sous une pression de 400 Torr, à partir de prises d'essai de 27 mg environ. Les thermogrammes ainsi obtenus, transposés en degré d'avancement de la réaction $\alpha = \Delta m / \Delta m_\infty$, où Δm_∞ désigne le gain de masse limite, et représentés sur la figure 1 présentent une allure parabolique. Chacune des courbes isothermes est superposable à l'une quelconque d'entre elles dans une affinité par rapport au temps. Des rapports d'affinité on déduit [4] une énergie d'activation de 39 ± 4 kcal.mol^{-1} au seuil de probabilité de 95 %. Une autre évaluation basée sur le calcul des vitesses instantanées ($v_i = d\alpha/dt$) à degré d'avancement constant confirme ce résultat.

Aucune influence de la pression d'oxygène sur la marche de la réaction n'a pu être mise en évidence entre 20 et 730 Torr à 590°C, les fluctuations observées se situant dans le domaine de reproductibilité des cinétiques.

Les grains de nitrure partiellement oxydés à 590°C sous 400 Torr sont entourés d'une couche d'oxyde formée de gros cristaux qui s'accroissent légèrement au cours de la réaction

(cf. *fig.* 2 *a* et 2 *b*). Un certain frittage se produit en cours d'oxydation mais la cohésion des grains reste insuffisante pour permettre leur sectionnement; la micrographie de la figure 2 *c*, obtenue après inclusion dans une résine et arrachement d'une pellicule superficielle, montre que la couche très cohérente est composée de gros cristaux sauf au voisinage de l'interface interne où la structure est plus fine.

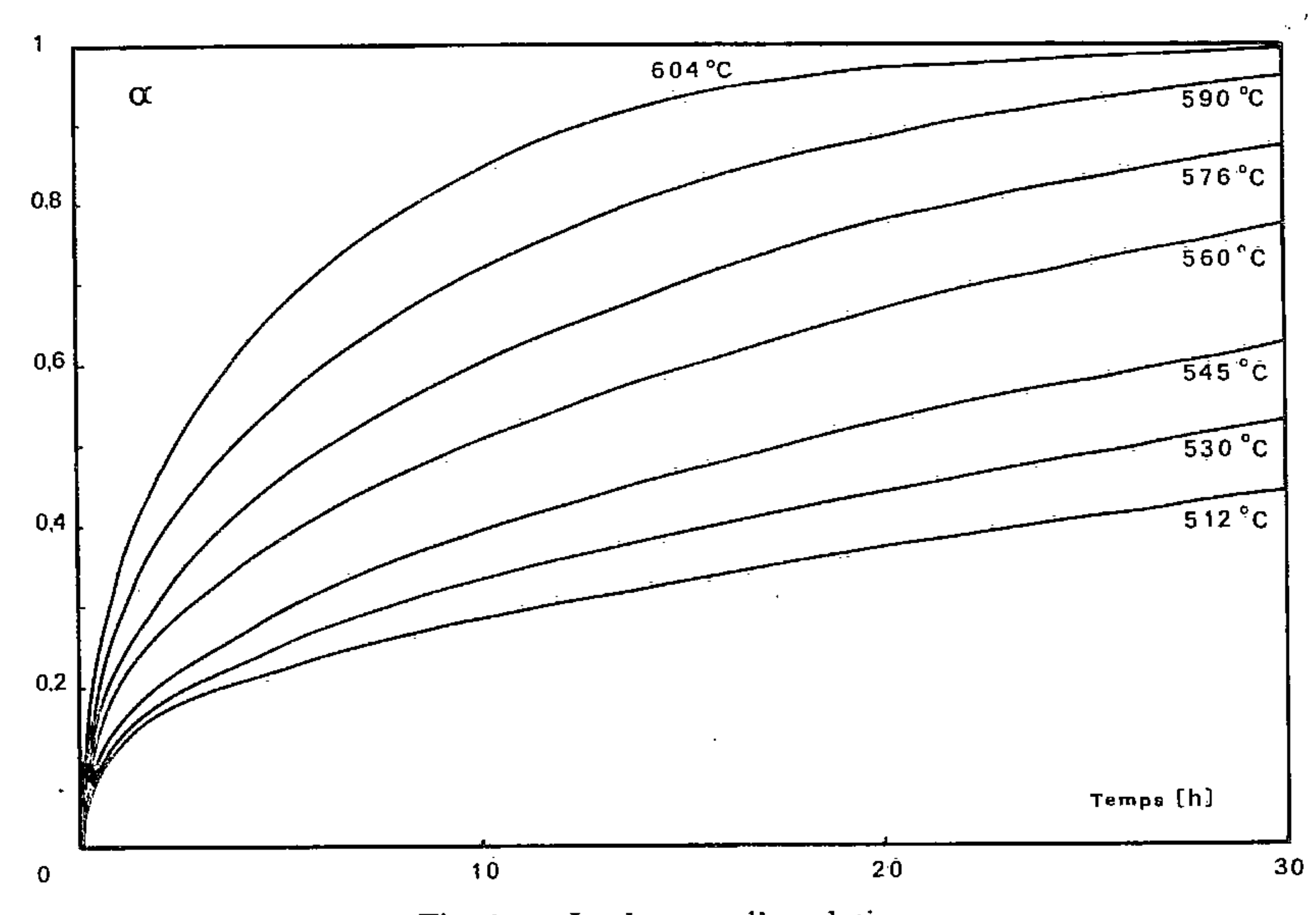


Fig. 1. — Isothermes d'oxydation du nitrure pulvérulent $VN_{0,95}$ ($P_{O_2}=400$ Torr).

L'analyse radiocristallographique permet d'identifier la présence des oxydes V_2O_5, V_6O_{13} et VO_2 dans le revêtement, la teneur du premier, qui reste toujours majoritaire, augmentant avec le degré d'avancement de la réaction. Un tel résultat, couplé aux observations microscopiques, laisse penser que l'oxyde superficiel est l'hémipentoxyde tandis que la fine structure interne est attribuable à des sous-oxydes.

L'allure des cinétiques et l'aspect compact de la couche oxydée plaident en faveur d'une diffusion régulatrice à travers un revêtement protecteur, ce qui implique une loi de croissance de la forme [5] :

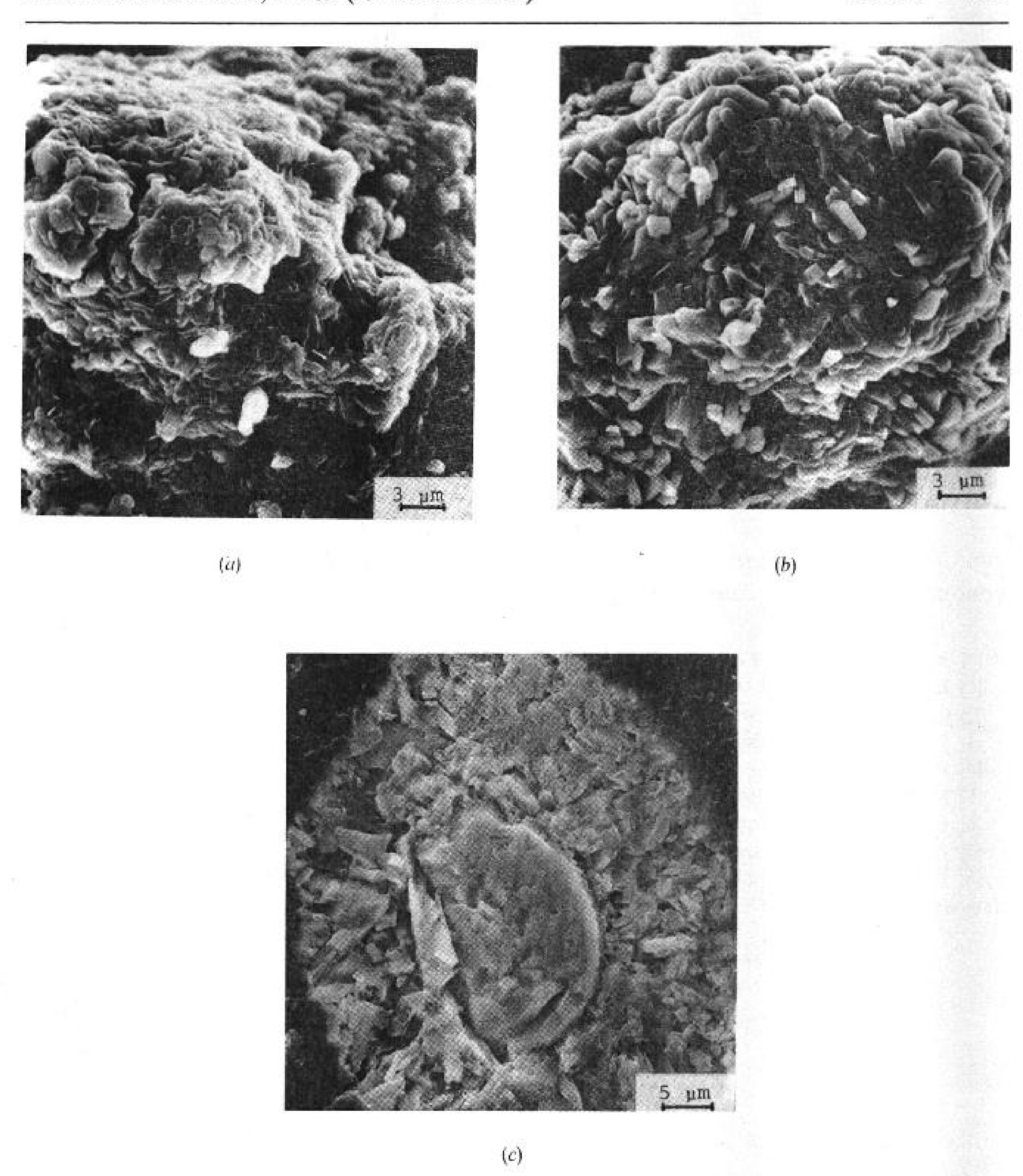
$$F(\alpha)=\frac{\Delta}{\Delta-1}-(1-\alpha)^{2/3}-\frac{1}{\Delta-1}(1+(\Delta-1)\alpha)^{2/3}=K\,t,$$

Δ désignant le coefficient d'expansion (ici $\Delta=2,5$ pour un produit formé de masse volumique égale à 3,45 g/cm^3). La validité de cette équation est confirmée par la linéarité des représentations $F(\alpha)=f(t)$ de la figure 3. Les constantes de vitesse K définies par les pentes des transformées obéissent par ailleurs à la loi d'Arrhénius et conduisent à une énergie d'activation de valeur comparable à celles déterminées plus haut :

$$E=40\pm 4\ \text{kcal.mol}^{-1}.$$

En l'absence de données précises sur les coefficients d'autodiffusion du vanadium ou de l'oxygène dans les oxydes de vanadium, il n'est guère possible de préciser la nature de l'espèce diffusante.

On soulignera pour conclure le parallélisme existant entre l'oxydation du nitrure de vanadium et celle du nitrure de titane $TiN_{0,95}$ pour laquelle [6] l'étape limitante est aussi la



(*a*) (*b*)

(*c*)

Fig. 2. — Nitrure pulvérulent partiellement oxydé
sous 400 Torr, aux degrés d'avancement : (*a*) $\alpha = 0{,}13$; (*b*) $\alpha = 0{,}55$; (*c*) $\alpha = 0{,}75$.

diffusion à travers la couche d'oxyde, avec une énergie d'activation très voisine $E = 42 \pm 6$ kcal.mol^{-1}. Dans ce dernier cas, il faut admettre un processus de diffusion intergranulaire d'oxygène prépondérant compte tenu de l'intervalle de température exploré 700-900°C, très inférieur à la température de fusion du rutile (1 850°C). Pour le nitrure de vanadium, en revanche, l'oxyde V_2O_5 est beaucoup plus fusible ($T_F = 670$°C) et il est probable que la diffusion se fasse ici en volume. C'est ce que confirme précisément l'indépendance de la vitesse de réaction avec la pression d'oxygène, un tel résultat étant

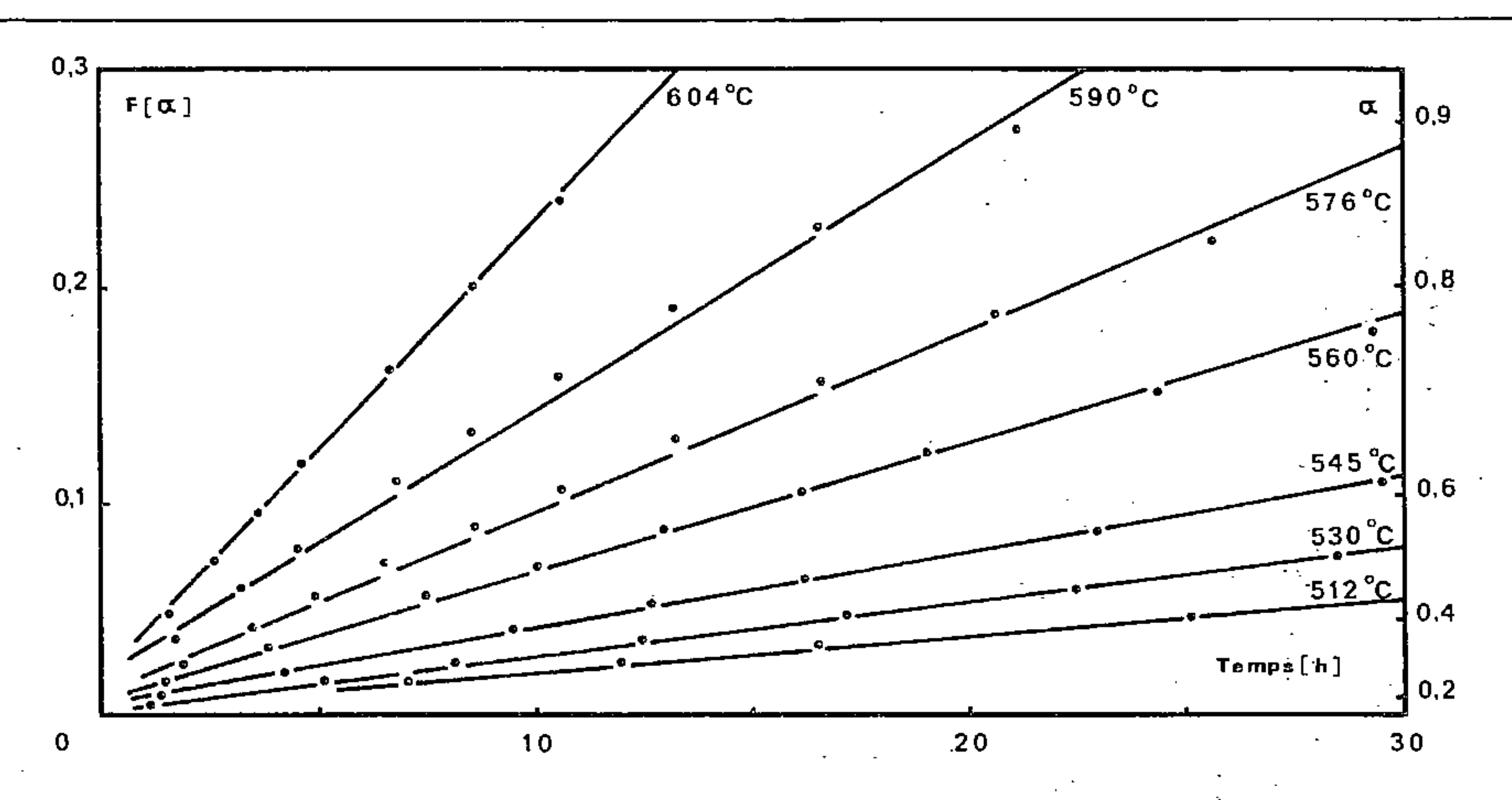


Fig. 3. — Transformées des isothermes d'oxydation en régime diffusionnel (P_{O_2} = 400 Torr).

conforme aux prévisions ([4], [7]) dans le cas d'une diffusion à travers un oxyde semi-conducteur de type *n*, comme [8] l'hémipentoxyde V_2O_5.

(*) Remise le 25 juin 1979 et acceptée, après révision, le 24 septembre 1979.

[1] R. F. VOITOVICH et E. A. PUGACH, *Poroshk. Metall.*, 12, 1975, p. 65.
[2] C. BORGIANNI, V. DI STEFANO et R. GRIMALDI, *J. Less Common Met.*, 20, 1970, p. 299.
[3] P. LEFORT, J. DESMAISON et M. BILLY, *J. Less Common Met.*, 60, 1978, p. 11.
[4] P. BARRET, *Cinétique hétérogène*, Gauthier-Villars, Paris, 1973.
[5] M. BILLY et G. VALENSI, *Proc. of the 6th C.I.T.C.E.*, Butterworths, London, 1955, p. 691.
[6] P. LEFORT, J. DESMAISON et M. BILLY, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 361.
[7] J. BESSON et P. SARRAZIN, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 1957.
[8] P. KOFSTAD, *Non Stoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxydes*, Wiley-Interscience, New York, 1972.

Céramiques nouvelles de Type Nitrure, E.R.A. 539 *du C.N.R.S., Faculté des Sciences,*
123, *rue Albert-Thomas,* 87060 *Limoges Cedex.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur les diagrammes d'admittance complexe des cellules du type métal/alumine β/métal de −40 à 150°C.* Note (*) de **Gérard Letisse** et **Michel Guillou,** présentée par Georges Champetier.

Les propriétés générales des diagrammes d'admittance des cellules du type métal/alumine β/métal sont décrites. L'influence des joints de grains est discutée. La conductance extrapolée à haute fréquence n'est pas toujours celle des cristaux purs.

The general properties of admittance diagrams of cells of the type metal/β alumina/metal are briefly described. The grain boundary influence is discussed. The conductance extrapolated at high frequency is not always that of single crystals.

Les propriétés électriques des alumines β ont fait l'objet de nombreuses études notamment en vue d'optimiser la conductivité des échantillons polycristallins. Toutefois malgré les quelques 300 références dont on dispose sur ces matériaux les propriétés des joints de grains sont encore mal connues et bien que les diagrammes d'admittance ou d'impédance complexe soient *a priori* un moyen de choix ([1], [2], [3]) pour y accéder on dispose en cette matière de résultats peu nombreux ([4], [5]).

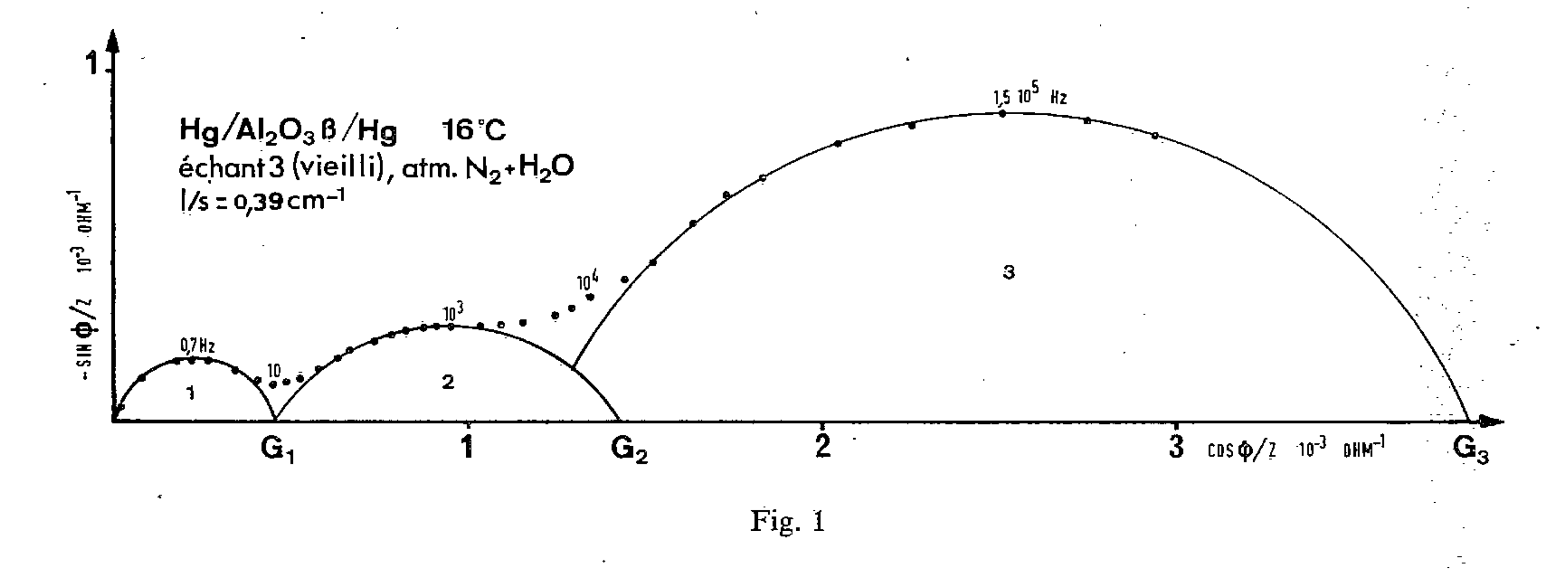


Fig. 1

Nous rapportons ici les propriétés générales des diagrammes d'admittance complexe observés pour des cellules du type métal/alumine β/métal et comparons les résultats obtenus pour des échantillons d'alumine β diversement frittés.

Conditions opératoires. — Les échantillons sont fabriqués selon une procédure classique, par broyage, pressage et frittage à partir de briques d'alumine β « Jargal H » de la Société l'Électroréfractaire. Dans tous les cas la poudre est constituée de grains inférieurs à 10 μ, le pressage est effectué sous 3 t/cm^2. Les diagrammes de Debye et Scherrer du broyat des échantillons indiquent ([6], [7]) qu'il s'agit bien ici d'alumine β et non β″ sauf pour un exemple mentionné dans le texte.

Les mesures sont effectuées sur des disques de 15 mm de diamètre et de 0,8 à 8 mm d'épaisseur. Les électrodes liquides (mercure ou sodium) sont introduites sous vide. Les électrodes d'argent ou d'or sont déposées par six applications successives de laque Degussa traitées respectivement à 940 et 1 040°C. Le domaine de fréquence exploré s'étend de 0,02 Hz à 0,5 MHz. La tension sinusoïdale de mesure est 10 mV pour les basses fréquences, 50 mV pour les fréquences supérieures à 1 000 Hz.

RÉSULTATS. — Les diagrammes d'admittance observés sont constitués d'arcs de cercle généralement non centrés sur l'axe des réels. Suivant les échantillons et les situations on peut observer de un à trois arcs de cercles au moins. Nous avons représenté sur la figure 1 un exemple type où trois arcs de cercles sont clairement mis en évidence.

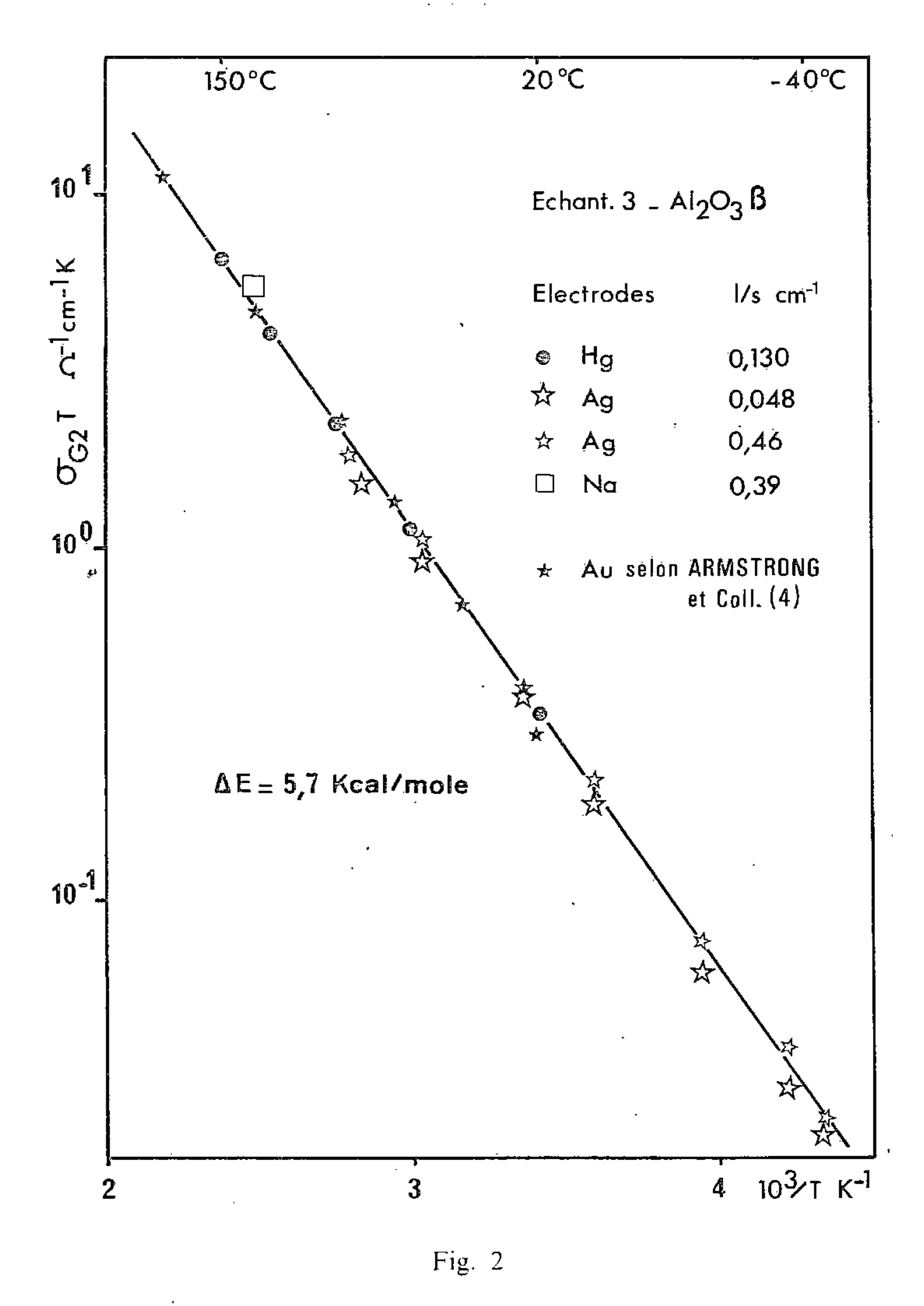


Fig. 2

La comparaison des diagrammes obtenus pour d'autres échantillons ou (et) avec d'autres électrodes, à différentes températures, pour différentes atmosphères, permet d'associer aux arcs de cercles [1], [2] et [3] les mêmes types de phénomènes pour tous les échantillons étudiés.

En atmosphère anhydre l'arc de cercle 1 n'est pas observé, il correspond à l'influence de l'eau sur l'interface métal/électrolyte. L'arc de cercle 2 passe alors par l'origine pour des électrodes de mercure, d'or ou d'argent. Avec des électrodes de sodium fondu il n'est pas observé, ce qui permet d'associer le phénomène capacitif correspondant aux interfaces blocantes métal/alumine β ([4]-[8]).

On peut déduire du point G_2 la conductivité « électrolytique utilisable » $\sigma_{G_2} = G_2\ l/s$ (l : épaisseur de l'échantillon, s : surface apparente de l'interface). La figure 2

montre pour un échantillon type, fraîchement préparé, bon conducteur (échantillon 3, tableau) que Ln σ_{G_2} T $= f(1/T)$, en atmosphère anhydre, est une même droite quel que soit le facteur de forme et la nature des électrodes.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Armstrong et coll. [4] et très proches de ceux de Hooper pour l'alumine β″ [5]. Ils semblent indiquer qu'il n'y a pas de modification importante de la structure des joints de grains dans ce domaine de température bien que, dans l'exemple choisi ici, le cercle 3 disparaisse au-delà de 60°C.

Pour exploiter l'arc de cercle 3 on est amené à associer à l'électrolyte un circuit électrique linéaire équivalent.

TABLEAU I

	A	B	Diagrammes d'admittance 20°C
Echantillon 1 fritté 1700°C 180 mn l/s = 0,130 cm^{-1}	5000 Ω 1 à 5 nF	5000 Ω 1 à 5 nF	$10^{-2}\ \Omega^{-1}$ 100 kHz 3
Echantillon 2 fritté 1850°C 30 mn l/s = 0,127 cm^{-1}	30 Ω 170 Ω 10 nF	200 Ω 2 nF 30 Ω	500 kHz 4 kHz 2 3
Echantillon 3 fritté 1850°C 60 mn l/s = 0,130 cm^{-1}	80 Ω 32 Ω 40 nF	112 Ω 2 nF 80 Ω	23 kHz 200 kHz 2 3
Echantillon 4 dopé MgO fritté 1800°C 60 mn l/s = 0,145 cm^{-1}	98 Ω 20 Ω 160 nF	118 Ω 4 nF 98 Ω	2 kHz 60 kHz 2 3

Les schémas A et B du tableau sont les plus simples qui peuvent rendre compte de la forme des diagrammes en ce qui concerne l'électrolyte [8] abstraction faite de l'excentrage.

Le schéma A est évidemment celui pour lequel la correspondance avec la réalité physique d'une succession de cristaux et de joints de grains est la plus courante ([5], [9], [10]).

Le schéma B est du type de celui retenu par Schouler et coll. ([2], [3]) comme le mieux représentatif d'échantillons à base de zircone. Il correspond à une situation physique ou une partie du joint de grain ne comportant pas de phase ségrégée possède les mêmes propriétés que le grain lui-même.

La difficulté de l'association d'un schéma électrique équivalent apparaît dans le tableau. Elle réside non seulement dans l'excentrage des cercles mais déjà dans les valeurs des résistances que l'on peut déduire, elles, sans ambiguïté de tels diagrammes.

Si un schéma A est possible pour les échantillons 1 et 2, il ne peut convenir à la représentation des échantillons 3 et 4 car la conductivité σ_{G_3} correspondante n'est pas de l'ordre de grandeur de celle des cristaux purs (il s'en faut d'un facteur 5).

L'échantillon 4 un peu particulier puisque son spectre de diffraction X indique la présence d'alumine β″ montre la continuité de l'évolution de la forme des diagrammes avec la qualité

du frittage et la valeur de G_2 indépendemment de la structure des grains. La concentration en ions porteurs Na^+, de l'ordre de 5 % (en Na_2O) pour les échantillons 1 et 2, de 6 et 7 % pour les échantillons 3 et 4 ne permet pas d'expliquer les variations observées de G_2 ni de G_3.

Ainsi, bien que la conductivité que l'on peut déduire du point G_3 dans l'hypothèse A de l'échantillon 2 pourrait de par son ordre de grandeur et l'énergie d'activation correspondante (2,8 kcal/mole) être attribuée à celle du cristal pur dans ce cas particulier, il n'en est pas de même en général et il semble qu'elle soit d'autant moins celle des cristaux purs que l'échantillon est « mieux fritté » ou que G_2 est plus élevé (*cf.* tableau).

On peut penser que les observations, actuellement en cours, de l'influence du vieillissement à long terme apporteront des renseignements complémentaires. On observe par exemple pour l'échantillon 3 que, par chauffage à 1 000°C, G_3 est reversible alors que G_2 ne l'est pas (*fig.* 1), mais l'énergie d'activation associée à G_3 augmente considérablement passant d'environ 3 kcal/mole à environ 6 kcal/mole. Ceci semble confirmer que G_3 comme G_2 contient bien dans ce cas une information relative aux joints de grain.

(*) Séance du 17 septembre 1979; acceptée le 8 octobre 1979.

[1] J. E. BAUERLE, *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 1969, p. 2657.
[2] E. SCHOULER, G. GIROUD et M. KLEITZ, *J. Chim. Phys.*, 70, 1973, p. 1309.
[3] E. SCHOULER, *Thèse*, Grenoble, 3 avril 1979.
[4] R. D. ARMSTRONG, T. DICKINSON et P. H. WILLIS, *J. Electroanal. Chem.*, 53, 1974, p. 389.
[5] A. HOOPER, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 10, 1977, p. 1487.
[6] J. THERY et D. BRIANCON, *Rev. Hautes Temp. et Réfract.*, 1, 1964, p. 221.
[7] G. YAMAGUSHI et K. SUZUKI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 1968, p. 93.
[8] G. LETISSE, M. GOUET, B. CHAPPEY et E. DEBRAY, *Journées d'Électrochimie*, Rouen, 1975.
[9] R. W. POWERS et S. P. MITOFF, *J. Electrochem. Soc.*, 122, 1975, p. 226.
[10] G. L. FARRINGTON, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 1976, p. 1213.

Laboratoire de Thermodynamique et d'Électrochimie des matériaux.
Université Paris - Val-de-Marne, 94010 *Créteil.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Détermination des potentiels de bandes-plates obtenues par photoélectrochimie et par mesure des impédances comparées, sur des alliages semi-conducteurs de $Ga_x In_{1-x} P (n)$.* Note (*) de **Anne-Marie Redon, Jacky Vigneron** et **Jean-Lou Sculfort**, transmise par Paul Caro.

La détermination des potentiels de bandes-plates des semi-conducteurs s'effectue généralement au moyen de la mesure des impédances d'électrodes. Cependant, pour certains composés, et dans certaines conditions expérimentales, il peut être également obtenu par photoélectrochimie. Dans ce travail, nous avons pu comparer les valeurs des potentiels de bandes-plates obtenues par ces deux méthodes, sur des alliages polycristallins semi-conducteurs de type *n*, tels que les $Ga_x In_{1-x} P$, de composition variable ($0 \leq x \leq 1$), en milieu électrolytique acide (pH = 1). Les résultats obtenus sont en très bon accord, surtout pour les valeurs de x faibles.

The flat-band potential is usually determined by impedance measurements. However, for some compounds, and in some experimental conditions, it can also easily be obtained by photoelectrochemistry. In this work, we compared the values observed by means of the two methods, on polycristallin n type semiconductor alloys, such as $Ga_x In_{1-x} P$, with a variable composition ($0 \leq x \leq 1$), in acidic medium (pH = 1). The results obtained are in a very good agreement, mainly for low x values.

De nombreuses études ont été effectuées jusqu'à ce jour sur les alliages de $Ga_x In_{1-x} P$, par transmission optique, et par électroréflectance. Ces semi-conducteurs ont une largeur de bande interdite variable suivant la composition. Les valeurs sont comprises entre 1,30 eV pour $x=0$ et 2,25 eV pour $x=1$. Ils présentent donc un très grand intérêt pour la conversion de l'énergie solaire puisque ces largeurs de bande correspondent justement à tout le spectre visible du Soleil. Nous avons donc, pour la première fois, étudié ces composés en tant qu'électrodes pour la réalisation des photopiles électrochimiques.

Dans un premier temps, nous avons cherché à déterminer les propriétés optiques de ces alliages par photoélectrochimie, et nous avons pu comparer les résultats obtenus à ceux des méthodes classiques ([1]-[4]).

Par la suite, des études ont été réalisées en présence de plusieurs systèmes Redox, afin de déterminer le rendement maximal de ces photopiles électrochimiques [5].

Dans ce travail, nous nous sommes uniquement intéressés au principe de la détermination du potentiel de bandes-plates : nous avons cherché à comparer les résultats obtenus par photoélectrochimie à ceux déterminés de façon classique par la mesure des impédances [6].

Conditions expérimentales. — Les alliages de $Ga_x In_{1-x} P$ étudiés sont polycristallins, et de type *n* (dopés au soufre). Ils sont au préalablement polis, puis passés aux ultrasons, dans l'eau « Millipore ». Enfin, avant toute étude, ils sont décapés dans une solution de méthanol — bromé à 2 %.

Toutes les expériences ont été réalisées en milieu acide (0,5 M KCl + HCl, pH = 1), par suite de l'instabilité du photocourant en milieu neutre ou basique ([4], [5]).

Résultats expérimentaux. — La détermination des potentiels de bandes-plates (V_{BP}), a été d'abord effectuée par la mesure des impédances [6] et les valeurs ramenées à un même pH (~ 1), sont rappelées dans le tableau.

En effet, la relation qui lie la capacité de charge d'espace au potentiel appliqué à l'électrode V est la suivante :

$$(1) \qquad C^{-2} = \frac{2}{e \varepsilon_r \varepsilon_0 (N_D - N_A)} \left(V - V_{BP} - \frac{kT}{e} \right),$$

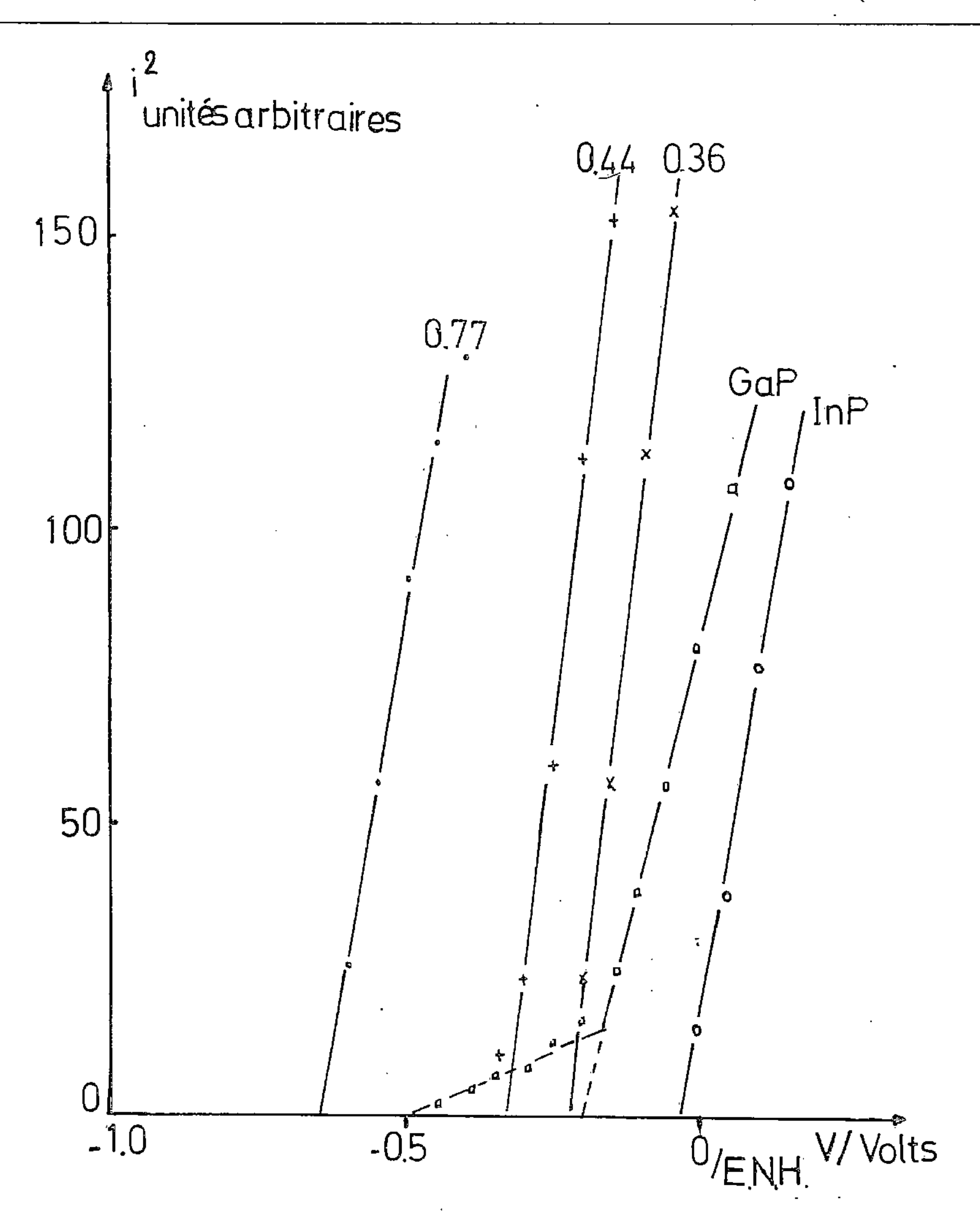


Fig. 1. — Détermination du potentiel de bandes-plates par les valeurs à l'origine des droites $i^2 = f(V)$ pour différentes compositions x.

ε_r est la constante diélectrique relative du semi-conducteur dans la couche de charge d'espace, ε_0 la permitivité diélectrique du vide, $(N_D - N_A)$ la concentration électronique, k, T, e, ont leur signification usuelle, V est le potentiel appliqué à l'électrode. Ainsi, à kT/e près, on obtient le potentiel de bandes-plates lorsque $C^{-2} = 0$ ($V = V_{BP}$).

TABLEAU

x	0	0,36	0,44	0,77	1
V_{BP}/E.N.H. (V) par impédance [6].	−0,12	−0,46	−0,52	−0,79	−0,97
V_{BP}/E.N.H. (V) par photoélectrochimie	−0,07	−0,23	−0,32	−0,64	−0,60
ΔV_{BP} (V)	0,05	0,23	0,20	0,15	0,37

Par la suite, ces électrodes ont pu être éclairées en lumière monochromatique, et la théorie de Gartner a été utilisée pour déterminer le potentiel de bandes-plates ([7]-[8]-[9]).

Lorsqu'une jonction métal - semi-conducteur est éclairée en lumière monochromatique, le photocourant obtenu est donné par l'expression suivante :

(2) $$J_{ph} = q\,\varphi_0\,[1 - e^{-\alpha W}/(1+\alpha L_p)] + q p_0 D_p/L_p,$$

q est la charge transférée dans la réaction (charge de l'électron), φ_0 le flux de photons incidents, α le coefficient d'absorption, L_p la longueur de diffusion des trous, D_p le

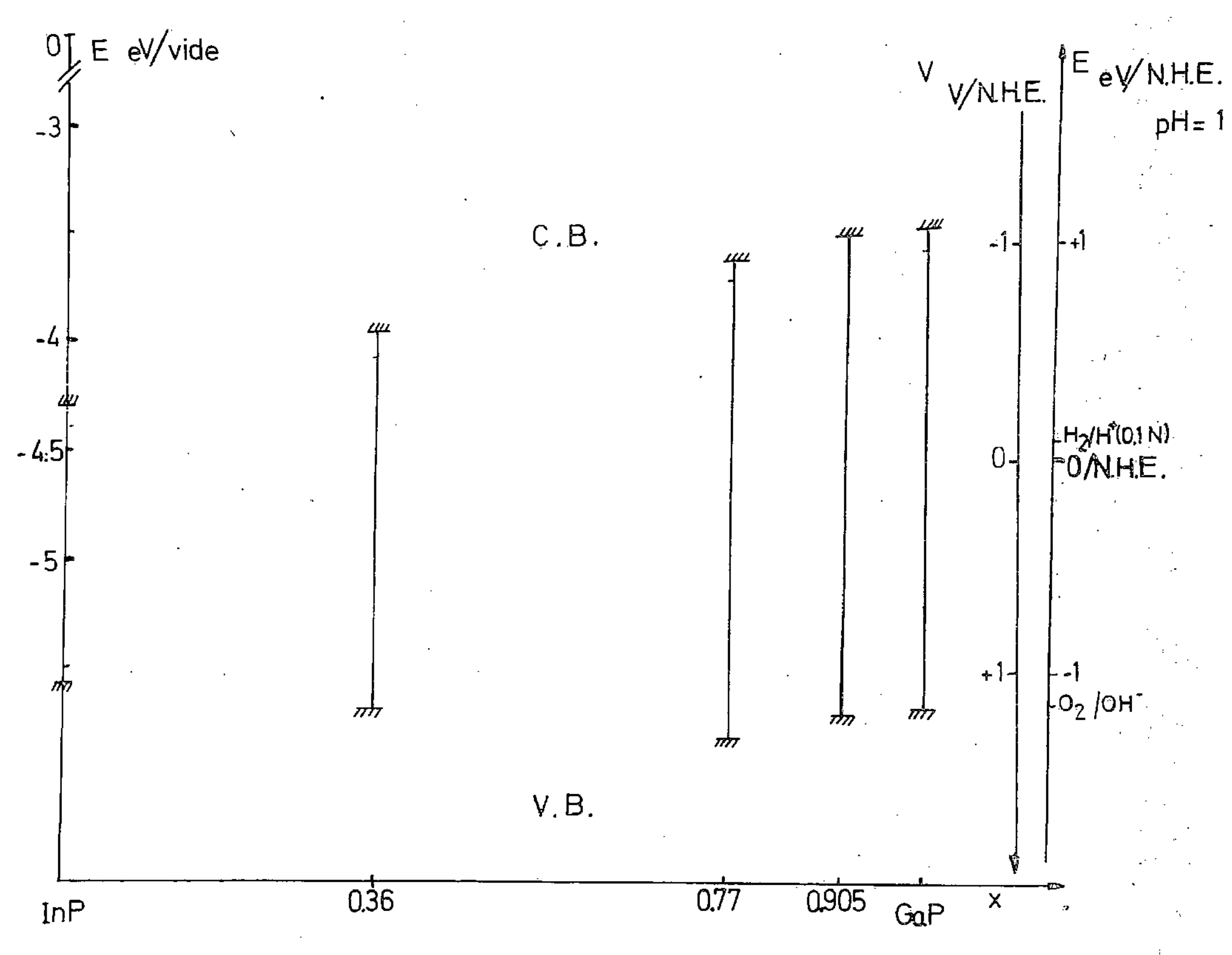


Fig. 2. — Diagramme de bandes des différentes compositions x.

coefficient de diffusion des trous. L'épaisseur de la région de charge d'espace W est reliée au potentiel appliqué à l'électrode par la relation

(3) $$W = \sqrt{\frac{2\,\varepsilon_r\,\varepsilon_0\,(V - V_{BP})}{q\,(N_D - N_A)}}.$$

Si la longueur d'onde de l'éclairement est très proche du seuil d'absorption du semi-conducteur et si $\alpha W \ll 1$, le terme $q p_0 D_p/L_p$ pouvant être négligé puisque, proportionnel au nombre de porteurs minoritaires p_0, il est très faible. On peut donc faire l'approximation

(4) $$J_{ph} = \frac{q\,\alpha}{1+\alpha L_p}\,\varphi_0\,[L_p + K_0\,(V - V_{BP})^{1/2}].$$

Enfin, si $L_p \ll K_0 (V - V_{BP})^{1/2}$, et si $\alpha L_p \ll 1$, on peut approximer l'équation (4) à l'expression

(5) $$J_{ph} = q\,\alpha \varphi_0 K_0 (V - V_{BP})^{1/2},$$

d'où la valeur du rendement en courant

(6) $$\eta = \frac{J_{ph}}{q\,\varphi_0} = \alpha K_0 (V - V_{BP})^{1/2}.$$

Dans ce cas, il suffit de tracer les droites J_{ph}^2 ou $\eta^2 = f(V)$ pour obtenir V_{BP} (*fig.* 1) (tableau). Les valeurs prises pour η sont relevées sur les courbes intensité-potentiel obtenues pour des longueurs d'ondes voisines de la largeur de bande interdite de chaque électrode.

Enfin, les valeurs du potentiel de bandes-plates étant connues, on a pu tracer le schéma de bandes à la surface de ces composés (*fig.* 2).

On peut remarquer que si les résultats sont compatibles avec ceux déterminés par la mesure des impédances d'électrodes (6) pour les valeurs de x faibles, par contre, pour GaP, ils sont moins corrects. Ceci peut être aisément expliqué par le fait que la valeur de la longueur de diffusion L_p du GaP est supérieure à celle de l'InP, et que par conséquent, l'approximation (5) n'est plus valable.

Ainsi, la détermination par photoélectrochimie du potentiel de bandes-plates des alliages de $Ga_x In_{1-x} P$, nous est apparue relativement valable, comme pour le séléniure de zinc par exemple [9], surtout pour les compositions correspondant aux valeurs de x faibles, c'est-à-dire lorsque la valeur de la longueur de diffusion L_p n'est pas trop importante.

(*) Remise le 9 juillet 1979; acceptée après révision le 8 octobre 1979.

[1] H. RODOT, J. HORAK, G. ROUY et J. BOURNEIX, *Comptes rendus*, 269, série B, 1969, p. 381.
[2] P. MERLE, D. AUVERGNE, H. MATHIEU et J. CHEVALLIER, *Phys. Rev.*, 15-4, 6, n° 4, 1972, p. 1301.
[3] P. ALIBERT, G. BORDURE, A. LAUGIER et J. CHEVALLIER, *Phys. Rev. B*, 4, 1977, p. 2032.
[4] A. M. REDON et J. VIGNERON, *J. Electrochemical Soc.* (à paraître).
[5] A. M. REDON, J. VIGNERON et J. CHEVALLIER, *J. Electrochemical Soc.* (à paraître).
[6] J.-L. SCULFORT et A. M. BATICLE, *Surface Science*, 85, 1979, p. 137.
[7] W. W. GARTNER, *Phys. Rev.*, 116, n° 1, 1959, p. 84.
[8] M. A. BUTLER, *J. Appl. Phys.*, 48, n° 5, 1977, p. 1914.
[9] Ph. LEMASSON et J. GAUTRON, *Comptes rendus*, 288, série C, 1979, p. 149.

Laboratoire d'Électrochimie interfaciale, 1, place Aristide-Briand, 92190 Bellevue.

SPECTROCHIMIE. — *Microcellules et microéchantillons en spectrométrie Raman.* Note (*) de **André Chapput, Bernard Roussel** et **Jacques Montastier,** présentée par André Guinier.

Le but de ce travail est de montrer qu'il est possible d'utiliser des microcellules en spectrométrie Raman pour détecter des espèces chimiques en faibles concentrations dans différents solvants et ceci dans le but de coupler un chromatographe en phase liquide à un spectromètre Raman.

The purpose of this work is to show that it is possible to use microcells in Raman spectroscopy to detect chemical species in various solvents at low concentrations in order to connect a liquid chromatograph with a Raman spectrometer.

La spectrométrie Raman s'avère de plus en plus comme une technique analytique très utile pour la détection d'espèces ioniques et moléculaires en solution dans différents solvants et en particulier dans l'eau. C'est de plus une méthode directe de détection et d'identification des molécules.

Bradley et Frenzel [1] ont détecté le benzène dans l'eau à des concentrations de l'ordre de 50.10^{-6} g, Brown [2] et Cunnigham [3] ont montré que des anions inorganiques pouvaient être décelés à des concentrations de l'ordre de quelques parties par million dans des conditions idéales. Rappelons que la spectroscopie de masse identifie seulement des fragments de molécules, tandis que la spectroscopie infrarouge ne constitue pas une bonne technique d'analyse lorsque le solvant utilisé est l'eau.

Par contre, en spectroscopie Raman, l'eau présente très peu de bandes et les bandes du soluté ne pourront être masquées. Un autre avantage de cette technique est la simplicité de l'échantillonnage car dans le domaine du visible le verre est parfaitement transparent. Notre but est de montrer que l'on peut accéder dorénavant à la détection de signaux très faibles et, de plus, disposer les échantillons dans des cellules de petits volumes et même assurer leur circulation lorsque cela s'avère nécessaire.

Les spectres Raman sont mesurés à l'aide d'un double monochromateur « Ramanor HG 2 », d'un laser à argon ionisé « Spectra Physics » donnant une puissance de 500 mW au niveau de l'échantillon à 5 145 Å et d'un photomultiplicateur « R.C.A.C. 31034 A » refroidi dont la sensibilité est de 1 300 μA/lm.

La lumière diffusée par les solutés très dilués est très faible et nous employons deux méthodes pour accroître cette intensité.

La première méthode consiste à multiplier le nombre de passages du faisceau laser dans l'échantillon; ceci peut être réalisé de deux manières :

— à l'aide de miroirs sphériques concaves [4] ($f = 150$ mm) qui renvoient et focalisent un grand nombre de fois le faisceau laser (*fig.* 1 *a*);

— à l'aide de miroirs en toit et de lentilles [5] ($f = 250$ mm) (*fig.* 1 *b*).

Le premier dispositif, facile d'emploi, focalise en deux endroits, ce qui nécessite une cuve d'un diamètre assez important.

Plus difficile à aligner, le deuxième présente l'avantage de n'avoir qu'un seul foyer, ce qui est un intérêt certain lorsqu'on utilise des cellules de faibles sections.

Dans les deux cas, le faisceau laser est préalablement focalisé aux foyers des systèmes et la direction d'observation est perpendiculaire à leur axe optique.

Le gain apporté par de tels montages est d'environ 10 par rapport à un simple faisceau focalisé dans l'échantillon.

La seconde méthode permettant d'accroître le signal est de collecter davantage de lumière diffusée en utilisant un objectif de transfert à grande ouverture et fort grossissement. Celui-ci va extraire la lumière sous un angle solide important et son fort grossissement va permettre de travailler sur une petite quantité d'échantillon. L'objectif utilisé possède une focale de 25 mm et une ouverture de 0,95. Il a été nécessaire de placer une lentille de couplage entre l'objectif et le spectromètre pour rendre compatibles les ouvertures de chacun des dispositifs optiques. Le grandissement atteint est d'environ 10 ce qui permet l'emploi de cellules dont la partie utile n'excède pas 2 mm.

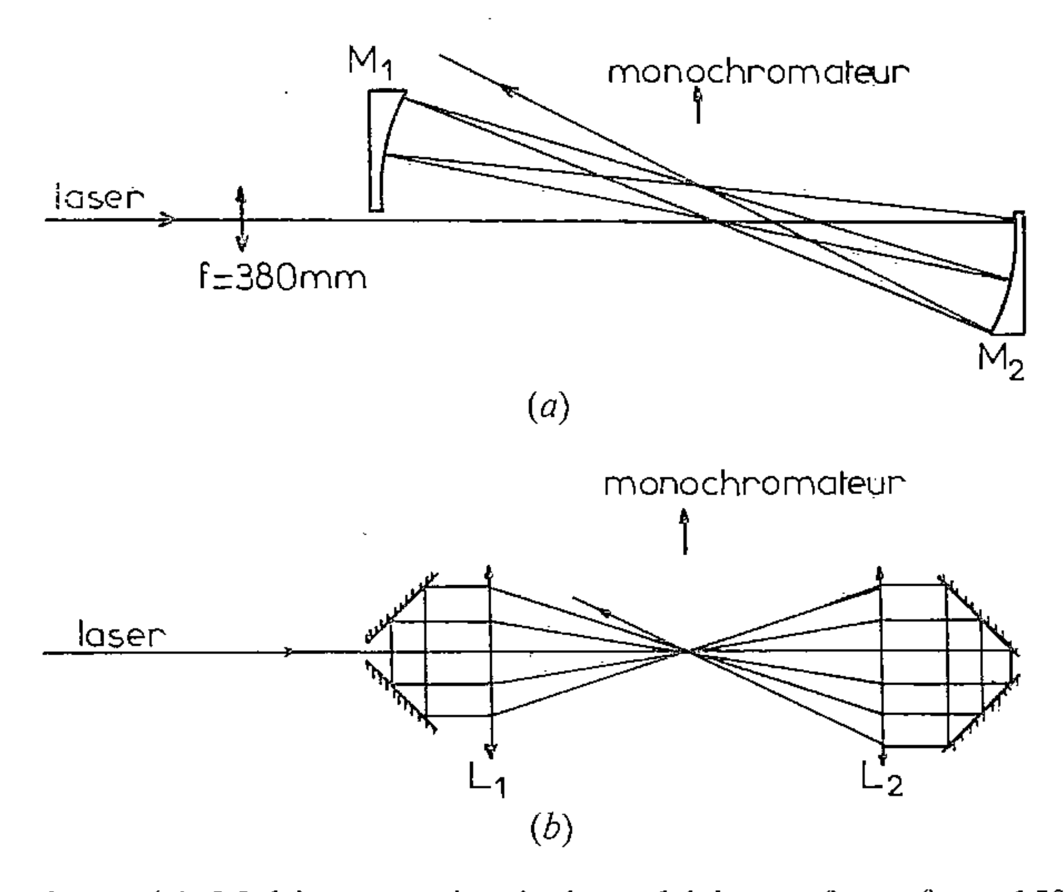


Fig. 1. — (*a*) Multipassage à miroirs sphériques $f_{M_1} = f_{M_2} = 150$ mm; (*b*) Multipassage à miroirs en toit et lentilles $f_{L_1} = f_{L_2} = 250$ mm.

L'utilisation conjointe du second multipassage et de l'objectif de grande ouverture permet d'utiliser des cuves de petites dimensions que nous allons maintenant décrire.

Les cellules que nous avons mises au point répondent à trois impératifs :

Elles ont quatre faces situées sur deux directions perpendiculaires, elles sont de faibles volumes et elles sont à circulation pour éviter l'échauffement de l'échantillon par le faisceau laser.

Trois types de cellules ont été envisagés :

(*a*) Un tube capillaire de 1 mm de diamètre intérieur disposé dans le sens du faisceau laser et dont les extrémités sont fermées par deux lames à faces parallèles. L'étanchéité est assurée par deux joints permettant la circulation (*fig.* 2 *a*) et son volume est inférieur à 10 µl.

(*b*) Un tube capillaire disposé perpendiculairement au plan formé par les directions d'éclairement et d'extraction de la lumière. Le diamètre intérieur du tube est 2 mm. Il est suffisant pour que la trace du faisceau laser dans l'échantillon couvre la totalité de la fente d'entrée du spectromètre. Son volume est d'environ 15 µl. La circulation se fait en raccordant deux tubulures en « téflon » aux extrémités du capillaire (*fig.* 2 *b*).

(*c*) Une cellule à quatre faces planes démontables, d'un volume de 15 µl (*fig.* 2 *c*). Cette cuve présente l'avantage d'éliminer la lumière parasite due aux impacts du faisceau laser sur les fenêtres d'entrée et de sortie et c'est cette dernière que nous avons choisie d'utiliser pour nos expériences.

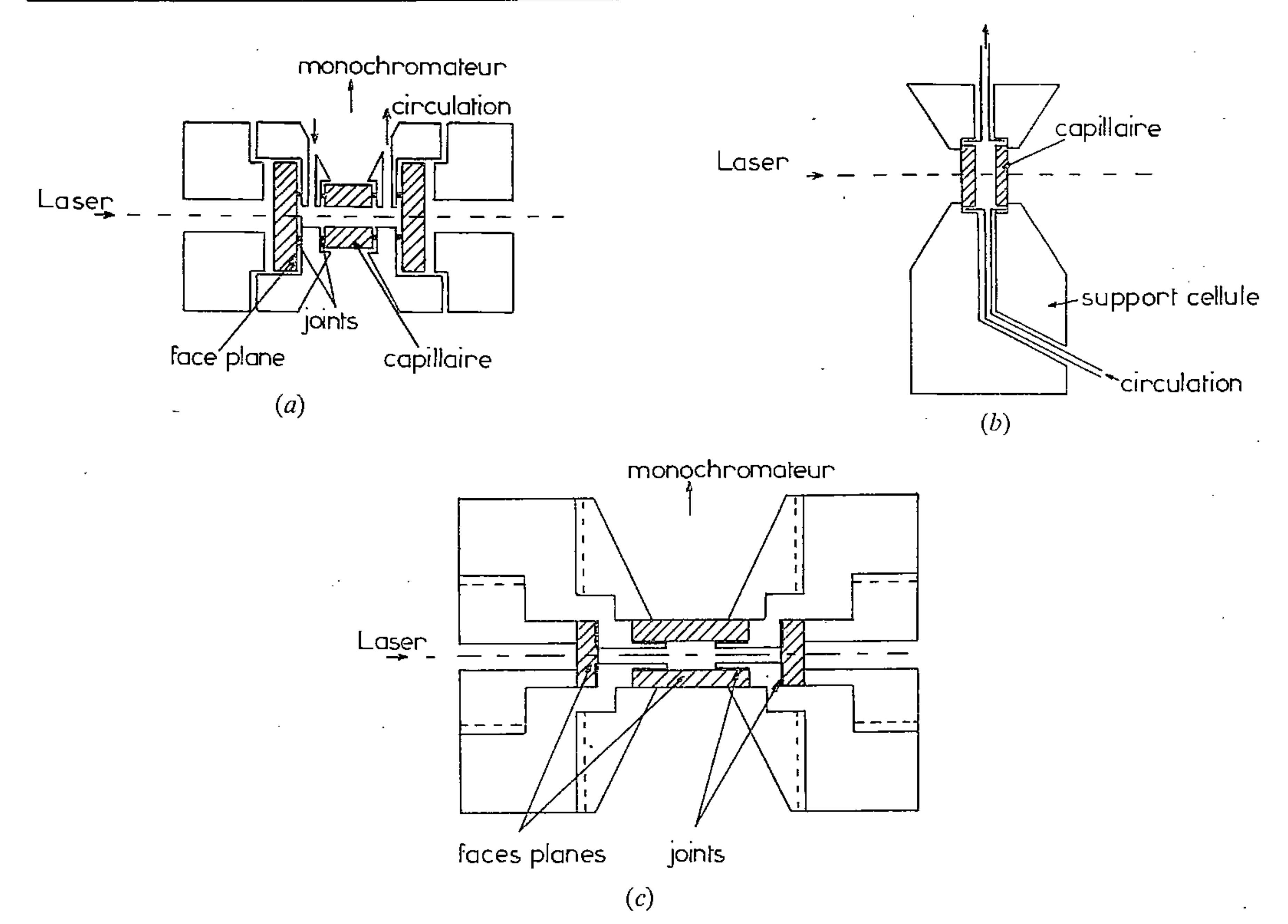


Fig. 2. — (*a*) Microcellule à capillaire et faces planes; (*b*) Microcellule à capillaire; (*c*) Microcellule à quatre faces planes.

EXEMPLES D'APPLICATION. — Le tableau résume les résultats obtenus avec le sulfure de carbone dans le méthanol, le thiophène dans le benzène, le 2-nitrophénol (2 NP) et les 2.4- et 2.5-dinitrophénol (DNP) dans l'eau [6], ainsi que le 4-arsonate 4'-diméthylaminoazobenzène en solution aqueuse $(CH_3)_2-N-\varphi-N=N-\varphi-AsO_3H^-$(Y).

Les figures 3 *a* et 3 *b* montrent les spectres Raman du 2.5-DNP dans l'eau obtenus à différentes concentrations.

REMARQUES. — 1. Il est à noter que le 4-arsonate 4'-diméthylaminoazobenzène est un cas particulier. En effet, cet échantillon est jaune et nous bénéficions du phénomène de résonance avec les niveaux électroniques. L'excitation dans une bande d'absorption électronique provoque une exaltation des raies Raman.

TABLEAU

Solutions	Résultats obtenus	Limite possible de détection	Raie caractéristique (cm^{-1})	Quantité limite dans 15 µl
CS_2/CH_3OH	12,5 µg/ml	0,5 µg/ml	650	8 ng
Thiophène/C_6H_6	5 µg/ml	0,2 µg/ml	1 380	3 ng
2 NP/H_2O	1 µg/ml	0,5 µg/ml	1 338	7,5 ng
2,5 DNP/H_2O	0,7 µg/ml	0,2 µg/ml	1 350	3 ng
2,4 DNP/H_2O	0,7 µg/ml	0,5 µg/ml	1 350	7,5 ng
Y/H_2O	70 ng/ml	5 ng/ml	1 635	[illegible] pg

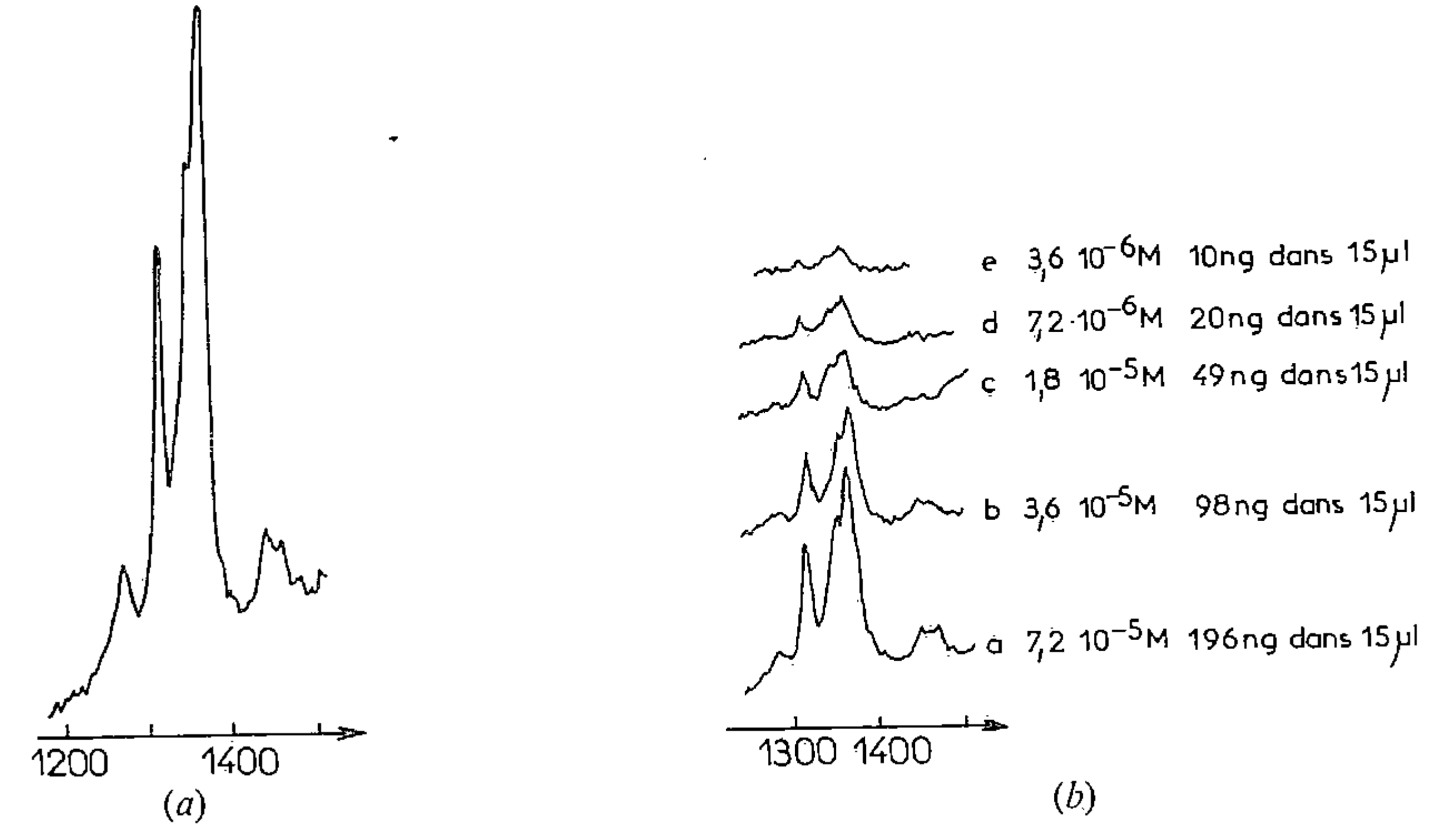


Fig. 3. — (*a*) Spectre Raman de la région 1 200-1 500 cm^{-1} du dinitrophénol dans l'eau; (*b*) Raie 1 355 cm^{-1} caractéristique du dinitrophénol.

2. Le 2-NP a une bande d'absorption à 350 nm. En milieu basique le maximum se déplace vers 414 nm, soit au voisinage de la longueur d'onde d'excitation 488 nm du laser. Pour éviter le phénomène de résonance, nous nous sommes placés assez loin de cette bande d'absorption en utilisant la raie 514,5 nm et en dissolvant cet échantillon dans l'eau; dans ce cas le pH est de 4,4 et le maximum d'absorption reste à sa valeur initiale.

Il apparaît donc que le champ d'application de la spectrométrie Raman peut désormais s'étendre à la détection de produits contenus à l'état de traces dans des microéchantillons. Un inconvénient toutefois à cette méthode : les solvants vont donner un spectre Raman d'autant plus intense par rapport au spectre du soluté que ce dernier sera en faible concentration. Il y aura donc une limitation à l'emploi de cette méthode spectroscopique : elle ne sera en effet valable que pour des couples solvant-soluté pour lesquels le soluté aura des raies dans des fenêtres où le solvant ne présentera pas de bandes trop intenses. On peut pallier cet inconvénient en soustrayant le spectre du solvant.

La mise au point de microcellules à circulation ainsi que l'amélioration du mode d'éclairement et de détection des signaux faibles nous a conduits à coupler un chromatographe en phase liquide analytique à un spectromètre Raman pour détecter et identifier les différents composés des fractions séparées. Cette étude sera développée dans une prochaine Note.

Ce travail a été effectué dans le cadre du Contrat D.G.R.S.T. « Instruments de Mesure » n° 77.7.0117.

(*) Reçue le 17 septembre 1979; acceptée le 24 septembre 1979.

[1] F. B. BRADLEY et C. A. FRENZEL, *Water Res.*, 4, 1970, p. 125.
[2] S. F. BALDWIN et C. W. BROWN, *Water Res.*, 6, 1972, p. 1601.
[3] K. M. CUNNINGHAM, M. C. GOLDBERG et E. R. WEINER, *Anal. Chem.*, 41, 1977, p. 70.
[4] W. KIEFER, H. J. BERNSTEIN, H. WIESIR et M. DANYLAK, *J. Mol. Spec.*, 43, 1973, p. 393.
[5] R. A. HILL, A. J. MULLAC et C. E. HACKETT, *Appl. Optics*, 16, 1977, p. 7.
[6] R. J. THIBEAU, L. VAN HAVERBEKE et C. W. BROWN, *Appl. Spectros.*, 32, 1978, p. 1.

A. C. et B. R. : *Laboratoire de Spectrochimie infrarouge et Raman, C.N.R.S., Université des Sciences et Techniques, de Lille,* bât. C 5, 59655 *Villeneuve d'Ascq Cedex;*

J. M. : *Instruments S.A. Division Jobin-Yvon, Département Chromatographie,* 16/18, *rue du Canal,* 91160 *Longjumeau.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'éthers d'énol silylés β-séléniés et β-soufrés.*
Note (*) de **Jean Lucchetti** et **Alain Krief**, présentée par Marc Julia.

Les éthers d'énol silylés β-séléniés et β-soufrés sont aisément préparés à partir d'α-énones, de sélénols ou thiols et de chlorure de triméthylsilyl en présence de pyridine.

β-seleno and β-thio silylenol esters have been prepared from α-enones, selenols or thiols and trimethylsilylchloride in presence of pyridine.

Nous avons précédemment montré [1] que les triméthylsilylséléniures réagissaient en milieu acide avec les dérivés carbonylés pour conduire aux sélénoacétals **2** ou cétals en présence de chlorure d'aluminium et aux O-(triméthylsilyl)-monosélénoacétals **3** en présence de bromure de magnésium ou mieux de chlorure de zinc. Nous avons aussi montré que ces dérivés **3** étaient plus facilement préparés par simple mélange du dérivé carbonylé avec le sélénol et le chlorure de triméthylsilyle en présence de triéthylamine (schéma 1) :

$$\underset{\mathbf{2}}{R_1-\overset{RSe\ \ SeR}{C}-R_2} \xleftarrow[AlCl_3]{RSeSiMe_3} \underset{\mathbf{1}}{R_1-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R_2} \xrightarrow[\text{pyridine}]{RSeSiMe_3/ZnCl_2 \text{ ou } RSeH/ClSiMe_3/} \underset{\mathbf{3}}{R_1-\overset{Me_3SiO\ \ SeR}{C}-R_2}$$

Schéma I

Nous présentons dans ce mémoire l'extension de cette réaction aux dérivés carbonylés α, β-éthyléniques et montrons que dans les conditions expérimentales utilisées, le produit d'addition C_3 est le seul obtenu avec d'excellents rendements [2]. La faible quantité de diséléniure qui le souille peut être aisément éliminée par traitement du mélange brut réactionnel par une suspension d'hydruroaluminate de lithium. Les rendements décrits au schéma 2 correspondent à ceux de produits ayant une analyse élémentaire correcte et des données spectroscopiques en parfait accord avec les structures proposées.

La réaction s'applique aux analogues soufrés ([3], [4]) (schéma 2) :

$$\mathbf{4}\ (\text{cyclénone}, n) + \underset{\mathbf{5}}{RXH} \xrightarrow[\text{pyridine}]{ClSiMe_3} \mathbf{6}\ (OSiMe_3,\ XR)$$

n	X	R	Rdt %
0	Se	CH_3	89
0	Se	C_6H_5	68
1	S	C_6H_5	83
1	Se	CH_3	74
1	Se	C_6H_5	85

Schéma 2

Nous avons tenté d'utiliser les dérivés **6** comme précurseurs d'énolates afin de proposer la transformation présentée au schéma 3 *a* :

(*a*) Me_3SiO ; CH_3Li ou Li/NH_3 ; LiO ; C_4H_9I ; XC_6H_5 ; O ; C_4H_9 ; XC_6H_5 ; O ; C_4H_9

(*b*) **6** ; C_4H_9I ; O ; + $C_4H_9XC_6H_5$ X:S 85%

Schéma 3

Les essais en milieu basique, dans les conditions qui permettent de cliver la liaison Si—O des éthers d'énol silylés [5] **6** se sont révélés infructueux, l'énolate n'ayant pas une durée de vie suffisante pour permettre sa réaction ultérieure. Nous récupérons de fait, dans le cas du dérivé soufré **6**, l'énone et le butylphénylsulfure (schéma 3 *b*). L'étude de la réactivité des dérivés **6** ainsi que celle des triméthylsilylséléniures se poursuit activement dans notre laboratoire.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Synthèse du triméthylsilyloxy*-1 *phénylséléno*-3 *cyclohexène*-1. — On additionne lentement une solution, préparée sous argon, de sélénophénol (2 g, 13.10^{-3} mole) dans la pyridine anhydre (4 ml) à une solution de cyclohexènone (1,25 g, 13.10^{-3} mole) et de chlorure de triméthylsilyle (2,5 ml, 20.10^{-3} moles) dans la pyridine anhydre (13 ml) maintenue, sous argon, à 0°C. Un précipité blanc de chlorhydrate se forme dès l'addition des premières gouttes. On laisse agiter à 0°, 1,5 h, puis à 20°, 2 h. On hydrolyse et on extrait le mélange réactionnel au tétrachlorure de carbone. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. Après filtration des sels de magnésium, les solvants sont évaporés sous vide et le résidu agité sous azote, dans de l'éther anhydre (8 ml) en présence d'un excès d'hydruroaluminate de lithium (350 mg) à 20° pendant 0,2 h. L'excès d'hydrure est détruit par le *minimum* de solution aqueuse de soude (50 %). La solution incolore est rapidement séparée du résidu solide par filtration, séchée sur sulfate de magnésium et les solvants évaporés. On obtient 3,64 g d'éther d'énol silylé avec un rendement de 86 %.

L'I.R.S.I.A. (Belgique) a accordé une bourse à Jean Lucchetti.

(*) Remise le 17 septembre 1979.

[1] W. DUMONT et A. KRIEF, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 16, 1977, p. 540.

[2] D. LIOTTA, P. B. PATY, J. JOHNSTON et G. ZIMA, *Tet. Lett.*, 1978, p. 5091, décrivent la synthèse des dérivés **6** (XR : SeC_6H_5) à partir de triméthylsilylphénylséléniure en présence de triphénylphosphine. Les rendements décrits par ces auteurs correspondent à des bruts réactionnels (*voir* leur table I, référence *e*).

[3] D. A. EVANS, K. G. GRIMM et L. K. TRUESDALE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 3299, décrivent la synthèse des dérivés **6** (XR : SC_6H_5) à partir de triméthylsilylphénylsulfure en présence d'un complexe cyanure de potassium/éther couronne.

[4] T. H. CHAN et B. S. ONG, *Tet. Lett.*, 1976, p. 319, ont synthétisé les O-(triméthylsilyl)-monophénylthioacétals d'aldéhydes et de cétones saturés selon un mode opératoire similaire à celui que nous employons.

[5] (*a*) G. STORK et P. F. HUDRLIK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 4462; (*b*) E. S. BINKLEY et C. H. HEATHCOCK, *J. Org. Chem.*, 40, 1975, p. 2156.

Facultés universitaires Notre-Dame de la Paix,
Département de Chimie,
Rue de Bruxelles, 61, 5000 *Namur* (*Belgique*).

CONTENTS

VOLUME 289 — SECTION C

No. 11 — SESSION OF NOVEMBER 5th 1979

COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLE DES ARTICLES

TOME 289 — N° 11 — SÉRIE C — SCIENCES MATHÉMATIQUES

Séance du 5 novembre **1979**

PARTIE SCIENTIFIQUE

Chimie physique

Spectrochimie

Chimie organique

Catalyse organique

TABLE DES ARTICLES

TOME 289 — N° 11 — SÉRIE C — SCIENCES MATHÉMATIQUES

Séance du 5 novembre 1979

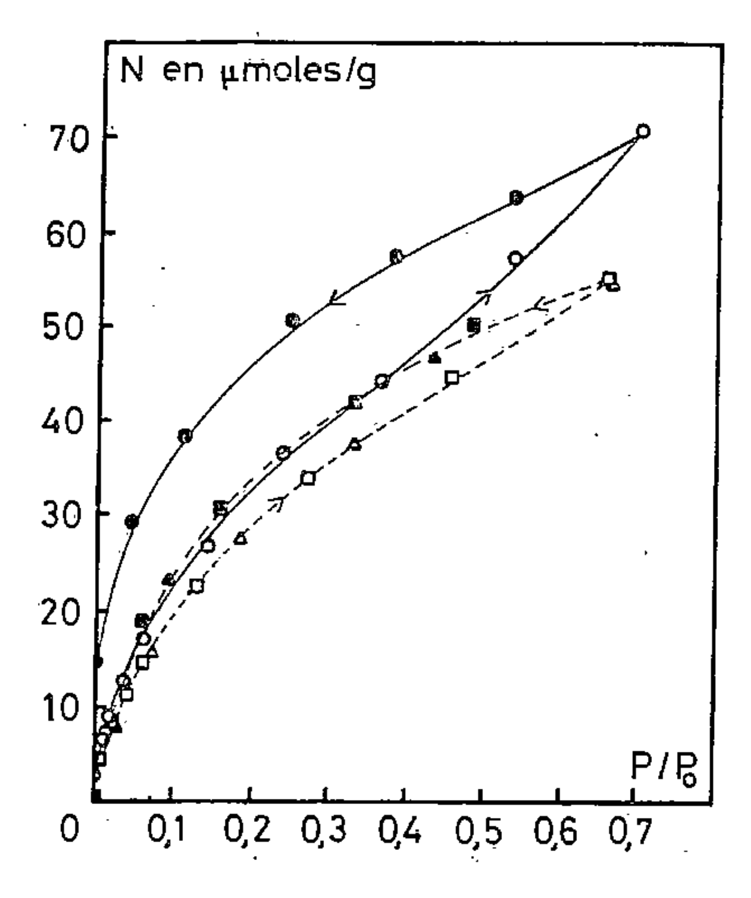
AUTEURS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Adsorption de vapeur d'eau sur les phtalocyanines de fer*. Note (*) de **Annie Mongilardi, Pierre Ehrburger** et **Jacques Lahaye**, présentée par Paul Laffitte.

L'étude de l'adsorption de vapeur d'eau sur des phtalocyanines de fer à température ambiante permet de mettre en évidence une fixation irréversible de molécules d'eau à leur surface. Les quantités d'eau retenues par unité de surface sont constantes pour tous les échantillons examinés et correspondent à une molécule d'eau par molécule de phtalocyanine de fer en surface.

Irreversible adsorption of water by iron phtalocyanine takes place during the sorption cycle at room temperature. The amount of fixed water per unit area is constant for the samples studied. It corresponds to one water molecule per iron phtalocyanine molecule on the surface.

Les phtalocyanines des métaux de transition présentent des propriétés de semi-conducteurs organiques et sont utilisées notamment comme catalyseurs dans des réactions en phase gazeuse [1] et dans la réduction électrochimique de l'oxygène [2]. Les propriétés électriques de ces matériaux sont très sensibles aux gaz ambiants et leur conductivité peut varier d'un facteur 100 selon la nature des gaz (NO_2, H_2O et NH_3 par exemple) [3].



Isothermes d'adsorption-désorption d'eau sur la phtalocyanine de fer : — 1er cycle (○ ads, ● dés); --- 2e cycle (□ ads ■ dès); --- 3e cycle (△ ads ▲ dès).

L'objet de la présente Note est d'étudier l'adsorption de vapeur d'eau à température ambiante sur des phtalocyanines de fer (PcFe) fraîchement préparées.

Les échantillons de PcFe ont été obtenus par sublimation sous vide (2.10^{-5} Torr) à 500°C du produit commercial. Les mesures d'adsorption d'eau ont été effectuées à 20°C par gravimétrie à l'aide d'une électrobalance dont la sensibilité est égale à 0,2 µg. Avant la première adsorption, les échantillons sont dégazés à 150°C pendant 15 h sous un vide dynamique de 5.10^{-5} Torr.

1. Isothermes d'adsorption et de désorption. — La figure représente trois cycles d'adsorption et de désorption consécutifs effectués sur un échantillon de PcFe. Le premier cycle est caractérisé par une hystérèse importante. On constate qu'en outre une partie de l'eau adsorbée reste fixée irréversiblement à 20°C après avoir soumis l'échantillon à un vide dynamique de 10^{-4} Torr pendant 15 h.

Les second et troisième cycles d'adsorption sont reproductibles et diffèrent grandement du premier. En effet, les quantités d'eau adsorbées sont plus faibles que lors de la première adsorption et le phénomène d'hystérèse est nettement moins prononcé. Enfin, la totalité de l'eau retenue à la surface est désorbée après évacuation de l'enceinte à 10^{-4} Torr. Il s'agit dans ce cas d'une hystérèse de type C d'après la classification de D. H. Everett [4] ce qui traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et la surface solide.

L'examen des cycles d'adsorption-désorption met par conséquent en évidence une fixation irréversible de molécules d'eau sur des phtalocyanines de fer dégazées à 150°C. Les quantités d'eau retenues ont été déterminées pour trois échantillons de PcFe et les résultats exprimés en micromoles de H_2O par mètre carré sont indiqués dans le tableau I. Dans ce même tableau figurent les valeurs des surfaces spécifiques des échantillons de PcFe déterminées par adsorption d'azote à 77 K.

TABLEAU I

Quantité d'eau retenue par unité de surface de phtalocyanine de fer

Échantillon	Surface spécifique (m^2/g)	N_{H_2O} (μmoles/m^2)
PcFe A...........	7,5	2,1 ± 0,2
PcFe B...........	7,7	2,0 ± 0,2
PcFe C...........	5,1	1,6 ± 0,3

On constate qu'aux erreurs expérimentales près, la quantité d'eau retenue par unité de surface est constante pour les échantillons examinés.

2. DISCUSSION DES RÉSULTATS. — La rétention d'eau à des faibles pressions (10^{-4} Torr) peut avoir comme origine la pénétration de molécules d'eau dans des pores de petites dimensions où la désorption à température ambiante est extrêmement lente [5]. Dans ce cas la surface spécifique de PcFe devrait diminuer après fixation irréversible de l'eau. Des mesures de surface spécifique effectuées avant et après adsorption d'eau montrent qu'il n'y a pas de décroissance notable (tableau II).

TABLEAU II

Surfaces spécifiques des phtalocyanines de fer avant et après fixation d'eau

	Surface spécifique (m^2/g)	
Échantillon	initiale	après fixation d'eau
PcFe B...........	7,7	7,9
PcFe C...........	5,1	4,6

La fixation irréversible d'eau correspondrait donc plutôt à une interaction relativement forte des molécules d'eau avec des sites discrets en surface de phtalocyanines de fer. Nous avons par conséquent ramené le nombre de molécules d'eau fixée au nombre de molécules de PcFe présentes à la surface. L'aire occupée par une molécule de PcFe peut être calculée

à partir des données cristallographiques des phtalocyanines β [6]. En adoptant une équirépartition des plans (100), (010) et (001) la valeur moyenne de l'aire de PcFe est 0,83 nm². Dans ces conditions, le nombre de molécules d'eau fixées par molécule de PcFe en surface est égal à 0,9 ± 0,2 soit 1 H_2O par PcFe. Bien que la nature de la liaison entre la molécule d'eau et celle de PcFe ne soit pas encore clairement connue, il est raisonnable d'admettre qu'elle s'établit avec l'atome de fer de PcFe. En effet, il a été suggéré récemment que la formation d'une liaison de coordination entre la molécule d'eau et l'atome de fer est possible [7].

3. CONCLUSION. — L'étude de l'adsorption de vapeur d'eau sur des phtalocyanines de fer à température ambiante permet de mettre en évidence une fixation irréversible d'eau. La quantité d'eau retenue correspond à une molécule d'eau par molécule de PcFe en surface, chaque atome de fer superficiel agissant comme site d'adsorption.

(*) Remise le 8 octobre, acceptée le 29 octobre 1979.

[1] F. STEINBACH et H. S. JOSWIG, *J. Catal.*, 55, 1978, p. 272.
[2] A. J. APPLEBY et M. SAVY, *Electrochim. Acta*, 21, 1976, p. 567.
[3] K. KAUFHOLD, *Ber. Bunsen. Phys. Chem.*, 69, 1965. p. 168.
[4] D. H. EVERETT, *The Solid Gas Interface*, E. A. FLOOD, éd., Arnold, Londres, 1965, p. 1055.
[5] S. J. GREGG et K. S. W. SING, Surface and Colloid Science, E. MATIJEVIC, éd., J. Wiley and Sons, New York, 9, 1976, p. 340.
[6] J. C. BUCHHOLZ et G. A. SOMORJAI, *J. Chem. Phys.*, 66, (2), 1977, p. 573.
[7] V. F. KISELEV, V. V. KURYLEV et N. L. LEVSHIN, *Phys. Stat. Sol. a*, 42, 1977, K61.

Centre de Recherches sur la Physico-Chimie des Surfaces solides,
24, avenue du Président-Kennedy, 68200 *Mulhouse.*

SPECTROCHIMIE. — *Couplage d'un chromatographe en phase liquide analytique et d'un spectromètre Raman*. Note (*) de **André Chapput, Bernard Roussel** et **Jacques Montastier,** présentée par André Guinier.

Le couplage d'un chromatographe en phase liquide analytique et d'un spectromètre Raman a été mis au point. Plusieurs méthodes sont décrites aussi bien en régime statique qu'en régime dynamique.

The coupling of an analytical liquid chromatograph with a Raman spectrometer has been tried. Several methods are described in static as well as in dynamic processes.

La chromatographie en phase liquide analytique est une technique très sensible qui permet la séparation d'espèces chimiques d'un mélange. Le couplage des deux techniques doit permettre de séparer et d'identifier simultanément à partir de leurs spectres Raman les divers composants en solution.

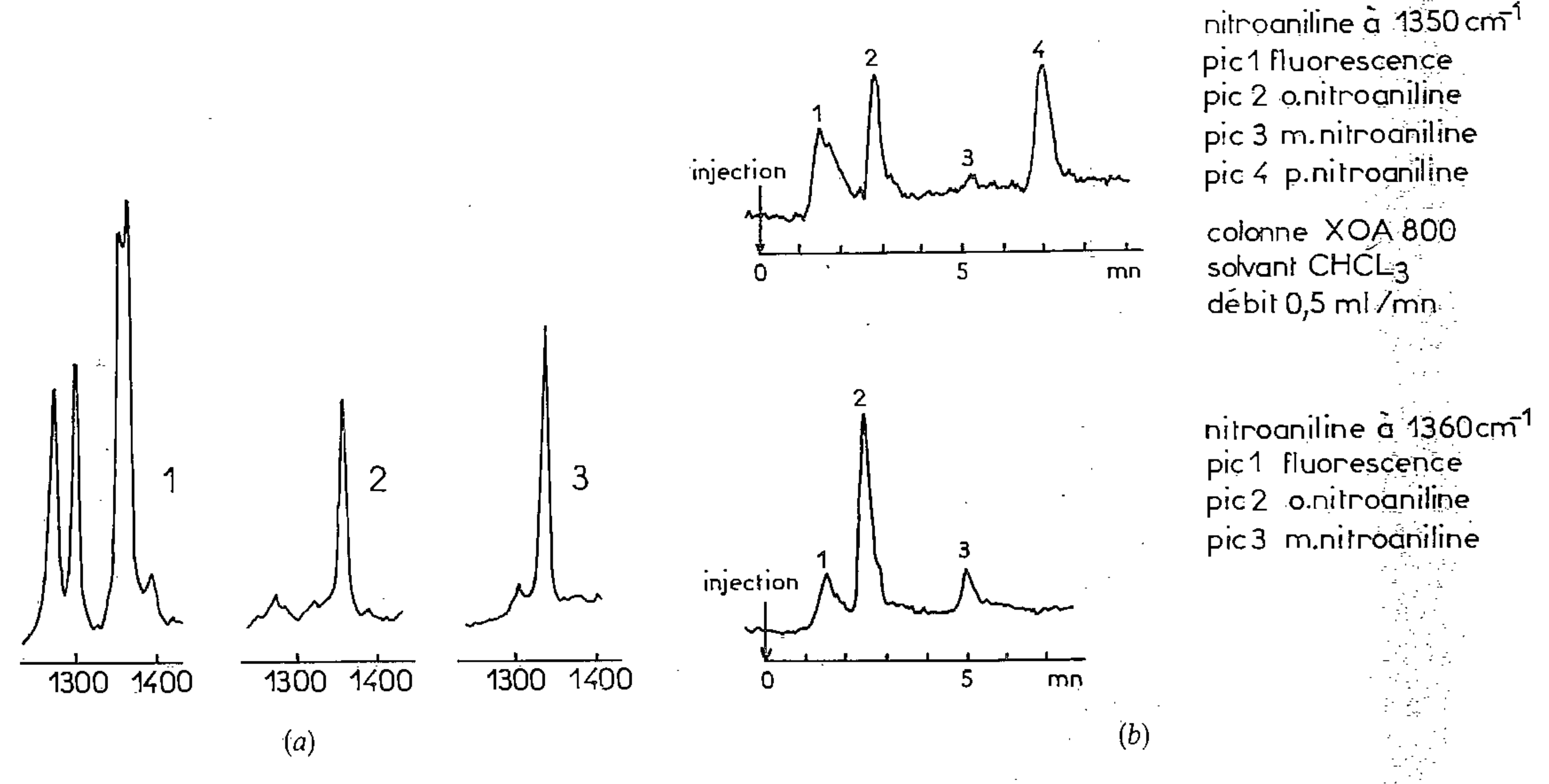


Fig. 1. — (*a*) Spectres Raman 1 200-1 400 cm^{-1} des : 1, ortho; 2, méta; 3, paranitroaniline; (*b*) Chromatogrammes des ortho et des méta.

La faible quantité des produits injectés dans la colonne nécessitant, au préalable, l'élaboration de microcellules et l'amélioration des conditions d'éclairement de l'échantillon au niveau de la platine du spectromètre, nous avons montré, dans une Note précédente [1], que l'utilisation de cellules à circulation de faible volume interne permettait quand même la détection par spectrométrie Raman de produits à l'état de trace. Ce travail constituait une étape préliminaire indispensable avant toute étude de couplage d'un chromatographe en phase liquide analytique et d'un spectromètre Raman.

Après une première série d'expériences consistant à recueillir chaque fraction et à l'analyser séparément, nous avons couplé la sortie de la colonne du chromatographe au spectromètre Raman et utilisé ce dernier comme détecteur de trois manières différentes.

Nous utilisons un double monochromateur «Ramanor HG2» et un laser «Spectra Physics» émettant 500 mW à 5 145 Å. Le chromatographe en phase liquide analytique est le modèle LC 50 à pression modérée commercialisé par «Jobin-Yvon» et doté de

colonnes permettant de travailler en adsorption sur silice type « Spherosil XOA 600 » ou « XOA 800 ». La cellule à circulation est placée au foyer du système à passage multiple dans la platine conventionnelle du spectromètre.

Dans la première série d'expériences que nous avons effectuées, il n'y a pas de couplage entre le chromatographe en phase liquide analytique et le spectromètre Raman. Après passage sur un détecteur ultraviolet classique, nous recueillons chaque fraction que nous identifions séparément grâce à son spectre Raman. Nous pouvons ainsi caractériser des

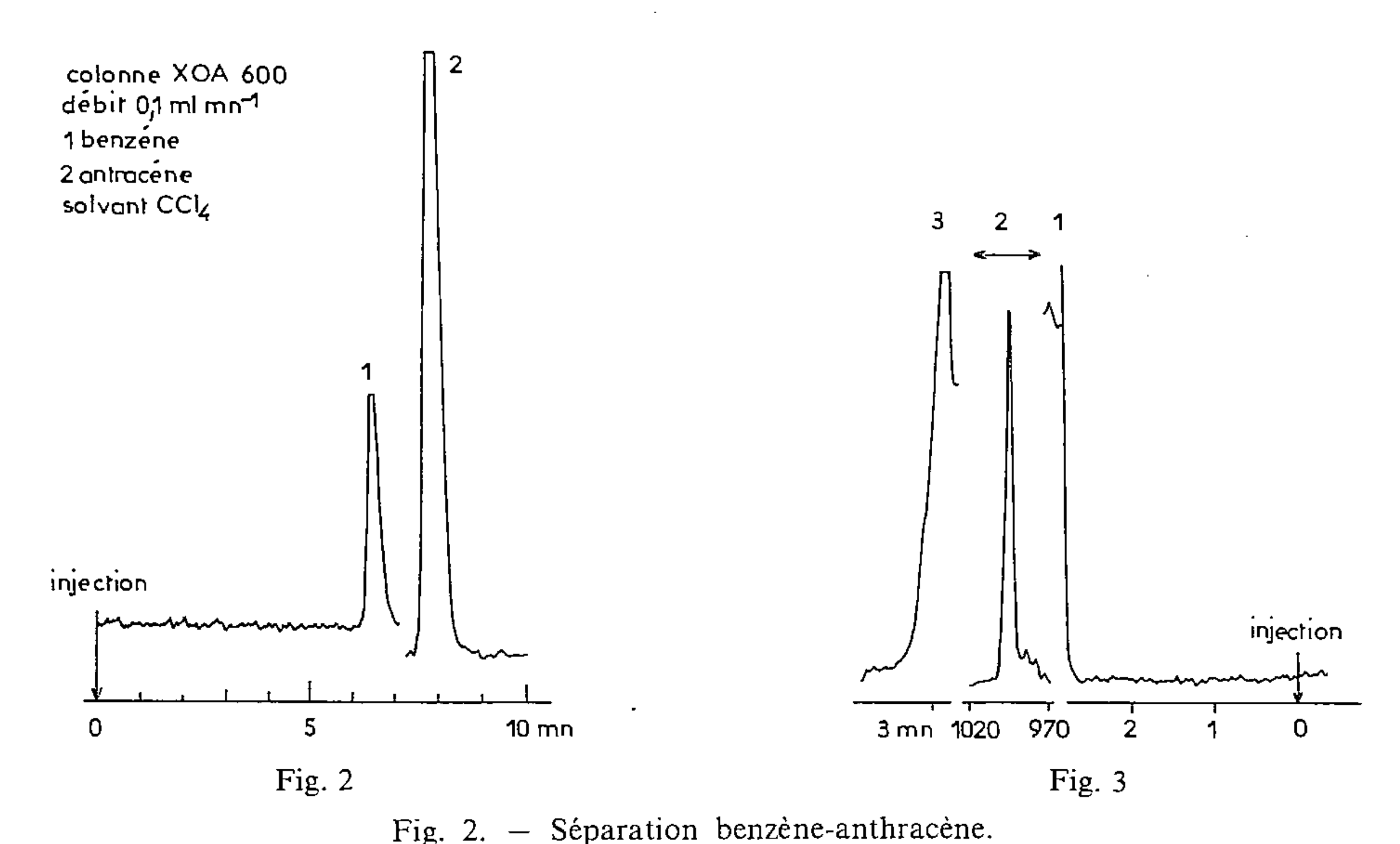


Fig. 2

Fig. 3

Fig. 2. — Séparation benzène-anthracène.

Fig. 3. — 1. Arrêt de la colonne; 2. exploration de la raie Raman dans le pic; 3. réouverture de colonne.

fractions contenant quelques parties par million de soluté ce qui correspond pour nos cellules de 15 µl à quelques nanogrammes de produit. Nos essais ont porté sur la raie 1 384 cm^{-1} de la diméthylnitrosoamine [2] en solution aqueuse. La limite de détection obtenue est d'environ 10 mg/l.

Lors du couplage, nous avons utilisé le spectromètre Raman comme détecteur de trois manières différentes.

(*a*) *Utilisation du spectromètre Raman comme détecteur classique.* — La cellule est reliée à la colonne et le spectromètre est calé sur la fréquence caractéristique du produit recherché ou sur une fréquence moyenne dans le cas où l'on étudie une famille de composés ayant leurs fréquences proches les unes des autres (quelques cm^{-1}).

Les figures 1 *a* et 1 *b* présentent les spectres Raman et les chromatogrammes des ortho-, méta- et paranitroaniline dans le chloroforme. Les raies Raman sont à 1 350 et 1 364 cm^{-1} pour l'orthonitroaniline, 1 360 cm^{-1} pour la métanitroaniline et 1 340 cm^{-1} pour la paranitroaniline.

Quand on cale le spectromètre sur 1 360 cm^{-1}, seuls les pics des ortho- et métanitroaniline sont visibles; quand on le cale sur 1 350 cm^{-1}, on retrouve les pics de chacun des composés.

La figure 2 présente le chromatogramme obtenu lors de la séparation du benzène et de l'anthracène dans le tétrachlorure de carbone. Dans ce cas il a fallu déplacer la fréquence du spectromètre de 992 cm^{-1}, raie caractéristique du benzène, à 1 405 cm^{-1} qui est celle de l'anthracène.

L'inconvénient de cette méthode réside dans la nécessité d'avoir des pics bien séparés pour pouvoir déplacer le spectromètre d'une fréquence à un autre. On remarque également une différence du fond de diffusion du solvant d'une raie à l'autre.

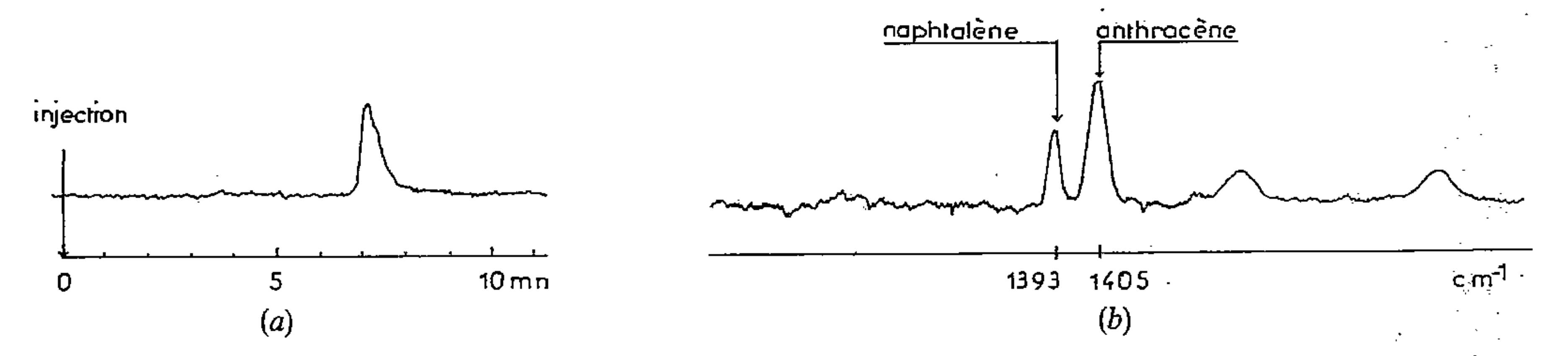


Fig. 4. — (*a*) Chromatogramme du naphtalène et de l'anthracène dans CCl_4; (*b*) Spectre Raman enregistré dans le pic de chromatographie.

(*b*) *Réalisation d'un balayage en fréquence après arrêt de l'écoulement dans la colonne.* — Quand on parvient au sommet d'un pic sur le chromatogramme, on arrête la circulation du liquide vecteur et on balaie la raie.

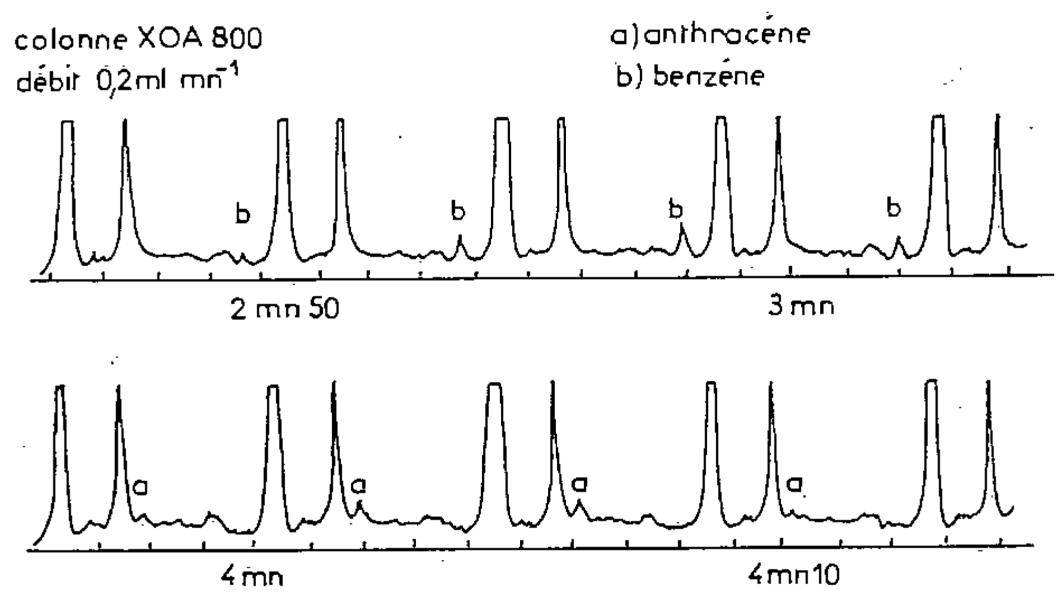


Fig. 5. — Balayage cyclique de la région 900-1 570 cm^{-1} enregistré lors de la séparation en régime continu du benzène et de l'anthracène.

Si la circulation du liquide vecteur est bien arrêtée et si les divers raccords présentent un volume mort suffisamment faible, il ne se produit aucune perturbation dans la séparation en cours.

Sur la figure 3 sont indiqués l'arrêt de la colonne en haut du pic, l'exploration de la raie 992 cm^{-1} du benzène et la réouverture de la colonne.

La possibilité de balayer la raie permet de vérifier que le produit élué est bien unique; si ce n'est pas le cas, il est possible de le séparer artificiellement. Par exemple, le naphtalène et l'anthracène en solution dans CCl_4 ne sont pas séparés dans certaines conditions (*fig.* 4 *a*) mais l'enregistrement du spectre dans le pic montre deux raies correspondant aux deux composants (*fig.* 4 *b*).

Des enregistrements effectués à différents moments le long d'un pic présenteront des variations d'intensité relative des deux raies qui seront fonction des proportions de naphtalène et d'anthracène à cet instant.

(*c*) *Réalisation d'un balayage spectral en écoulement continu.* — Nous déterminons un intervalle spectral qui sera balayé de façon répétitive [3] avec enregistrement des spectres des composés en écoulement continu très lent (0,2 ml/mn). De cette façon, il est possible de caractériser tous les composés présents dans la cellule et possédant une raie dans le

domaine choisi. La grande vitesse d'exploration des différents éléments spectraux diminue la sensibilité et les spectres obtenus par cette méthode s'accompagnent d'un rapport signal/bruit assez faible.

Il est néanmoins possible d'y remédier en accumulant tous les spectres lors du passage du produit dans la cellule [4].

Sur la figure 5, l'enregistrement du domaine spectral 900-1 570 cm^{-1} a été effectué lors de la séparation d'un mélange à 1 % de benzène et d'anthracène à parts égales dans le tétrachlorure pour des temps d'élution allant de 2 mn 40 s à 4 mn 20 s. Chaque spectre est pris en 4 s (soit 3 s pour le spectre et 1 s pour le retour du balayage cyclique). 3 mn après l'injection, on voit la raie du benzène (notée *b*) alors que vers 4 mn c'est celle de l'anthracène (notée *a*) qui apparaît.

Le domaine exploré est de 670 cm^{-1} ce qui correspond à une vitesse de balayage de 13 400 cm^{-1}/mn.

Des trois techniques de détections utilisées c'est la dernière qui donne le plus de renseignements, avec un minimum d'interventions au cours de la séparation. L'avantage de cette technique se trouve ici bien illustré puisque, sans connaître *a priori* une fréquence propre du composé, et en délimitant un intervalle spectral suffisant pour rechercher une raie caractéristique (celle d'un groupement fonctionnel par exemple), nous sommes à même d'observer cette bande et de voir son évolution au cours du temps. Bien qu'un domaine spectral de 700 cm^{-1} impose, compte tenu du temps de rétention dans la colonne, une vitesse d'enregistrement rapide, nous pouvons encore obtenir par accumulation des spectres présentant un rapport signal/bruit acceptable.

Ce travail a été effectué dans le cadre du Contrat D.G.R.S.T. « Instruments de Mesure » n° 77.7.0117.

(*) Remise le 17 septembre 1979, acceptée le 24 septembre 1979.

[1] A. Chapput, B. Roussel et J. Montastier, *Comptes rendus*, 289, série C, 1979, p. 283.

[2] D. M. Thomas, *Applied Spectros.*, 31, 1977, p. 6.

[3] J. M. Beny, B. Sombret et F. Wallart, *J. of Molecular Structure*, 45, 1978, p.349-357.

[4] J. M. Beny, B. Sombret, F. Wallart et A. Lorriaux-Rubbens, *6th International Congress of Raman Spectroscopy*, Bangalore, Inde, 1978.

A. C. et B. R. : *Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, C.N.R.S., U.S.T.L.* bât. C 5, 59655 *Villeneuve d'Ascq, Cedex;*

J. M. : *Instruments S.A. Division Jobin-Yvon, Département Chromatographie,* 16/18, *rue du Canal,* 91160 *Longjumeau.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse des (hydroxy-4 butyl)-2 thiazolidines.* Note (*)
de **Guy Ricart, Charles Glacet** et **Daniel Couturier,** présentée par Henri Normant.

La condensation de l'α-hydroxy ou diméthylaminotétrahydropyranne avec les aziridines en présence d'hydrogène sulfuré permet l'accès aux (hydroxy-4 butyl)-2 thiazolidines avec de bons rendements. Le chlorure d'acétyle les transforme en N-acétyl (acétoxy-4 butyl)-2 thiazolidines. L'interprétation des réactions, les spectres de masse et RMN¹H sont présentés.

Ethylenimines and 2-hydroxy or 2-dimethylaminotetrahydropyran mixture reacts with hydrogen sulphide to give 2-[4-hydroxybutyl] thiazolidines; with acetyl chloride, these compounds lead to 2-[4-acetoxybutyl] 3-acetyl thiazolidines. Interpretation of the reactions is given. ¹H NMR and Mass Spectra of the products are described.

L'objet de ce mémoire est de décrire les synthèses et quelques propriétés des thiazolidines substituées sur le carbone-2 par une chaîne ω-hydroxyalkyle; un schéma réactionnel succinct a été présenté lors d'une précédente Note [1]. Différents travaux ont montré que l'hydrogène sulfuré réagit avec les aziridines par attaque nucléophile sur le carbone le moins encombré de l'hétérocycle azoté [2]; les amino-2 alkylthiols obtenus réagissent avec l'hydroxy-2 **1** *c* ou le diméthylamino-2 **1** *a* tétrahydropyranne pour donner les (hydroxy-4 butyl)-2 thiazolidines **3**; une autre méthode consiste à faire réagir l'éthylènimine **2** avec les mêmes composés **1** *a* ou **1** *c* ([1], [3]), puis à saturer avec l'hydrogène sulfuré. Les différentes préparations mises au point sont rassemblées dans le schéma 1.

$R^4O(CH_2)_4-CH\langle^{NR^3-C(R^1)(R^2)}_{S-CH_2}$

1   **2**   **3** : R^3, R^4 = H,   **4** : R^3, R^4 = Ac   **5**
4′ : R^3 = Ac, R^4 = H

1	*a*	*b*	*c*	*d*
X....	$N(CH_3)_2$	$N(CH_2)_2$	OH	RS

2 à 5	*a*	*b*	*c*	*d*
R^1.....	H	H	H	CH_3
R^2.....	H	CH_3	C_2H_5	CH_3

Les thiazolidines **3**, traitées avec le chlorure de thionyle ou avec le mélange triphénylphosphine-tétrachlorure de carbone, sont cyclisées en hexahydrothiazolo (3, 2−*a*) pyridines inconnues. L'acétylation simultanée des fonctions alcool et amine est réalisée avec le chlorure d'acétyle en présence de triéthylamine; l'interconversion des rotamères (C_{-2} anti et syn par rapport à l'oxygène de l'acétyle) est suffisamment lente à 37° pour permettre la détection en RMN¹H des deux formes des amides **4** et **4′** : un encombrement croissant au niveau du carbone 4 diminue la population de l'isomère syn; à 70°, l'échange est plus rapide et l'individualisation n'est plus observable [4].

La spectrométrie de masse des thiazolidines **3** montre que le pic de base résulte de l'élimination du radical hydroxybutyle : il se forme l'ion thiazolinium **5**; ce type d'ion est aussi de plus grande abondance dans les spectres des esters méthyliques de pénicilline [5].

1 *a* $HO(CH_2)_4CH(N(CH_3)_2)-S(CH_2)_2NH_2$ **7** $\not\rightarrow$ 2-[$S(CH_2)_2NH_2$]-tétrahydropyranne **9**

\+ $\rightleftarrows$ $\uparrow\downarrow$ **3**

$NH_2CH_2CH_2SH$ $HO(CH_2)_4CHNH(CH_2)_2SH$ / $N(CH_3)_2$ **6** → 2-[$NH(CH_2)_2SH$]-tétrahydropyranne **8** ← 1 *b*+H_2S ; 1 *c*+$NH_2CH_2CH_2SH$

Schéma 1

1 *a* + $DN(R)_2$ $\rightleftarrows$ $DO(CH_2)_3CH_2CH(N\langle)_2$ $\uparrow\downarrow$ $DO(CH_2)_3CH=CHN\langle$ **10** $\rightleftarrows$ 2-[$N(R)_2$]-tétrahydropyranne (CZ_2) + $ZN(CH_3)_2$ Z = H et D

Schéma 2.

$(R)_2NCH_2YR'+HN(R'')_2$ (**11**, **12**) $\underset{b}{\overset{a}{\rightleftarrows}}$ $(R)_2NCH_2N(R'')_2$ **13** [$\overset{>NH}{\rightleftarrows}$ $>NCH_2N\langle$ **13'**] + R'YH (Y=O ou S) **14** $\overset{c}{\rightleftarrows}$ $R'YCH_2N(R'')_2+(R)_2NH$ (**15**, **16**)

Points d'ébullition	Réaction	Coupure observée	Produit formé
12 > 14 R = R''	*a*	C—Y	**13**
14 > 12 R = R''	*b*	C—N	**11**
12 > 14 ≳ 16	*a*	C—Y+C—N	**13**+**13'**
12 et 14 > 16	*a*+*c*	C—N	**15**

Schéma 3

Interprétation de la réaction de formation des thiazolidines **3** (schéma 1). — Il est connu que l'action d'un alcane thiol sur le produit **1** *a* se traduit par une rupture de la liaison carbone alpha-oxygène de l'hétérocycle pour donner un alkylthio-5 dialkylamino-5 pentanol-1 [3] (par contre les amines ne réagissent pas avec les α-thioalcoxytétrahydropyrannes **1** *d*). Les mono et dialkylamines produisent la réaction d'aminolyse et forment les alkylamino-2 tétrahydropyrannes deutériés partiellement (H : D ~ 9) sur le carbone-3 si nous utilisons une amine secondaire N-deutériée; le mécanisme proposé postule un intermédiaire ω-hydroxyaminal (schéma 2) : la cyclisation se réalise directement et *via* l'hydroxyénamine **10**, ce qui justifie la substitution isotopique observée en C−3 (on sait que le dihydropyranne n'additionne pas les amines, d'où l'exclusion de cet intermédiaire pour expliquer la deutériation). Nous avons aussi montré que les dialkylaminométhyl alkyl éthers réagissaient avec un thioalcool ou une amine par clivage de la liaison carbone alpha-oxygène [6]. Dans la synthèse des thiazolidines **3**, les premiers intermédiaires **6** et **7**

TABLEAU I

3	É	F (°)	R_f	Masse abondance relative (M-73)	(M-47)	(M-1)	M^+	(%)	Chlorhydrate F (°C) ($EtOH/Et_2O$)	Dérivé acétylé 4 É	n_D^{20}
a......	125/0,5	47	0,25	100	17,4	0,6	161	2,6	77	147/0,3	1,508 9
b......	–	66	–	100	19,5	0,7	175	1,1	–	–	–
c......	123/0,2	56	0,37	100	24,2	0,7	189	1	103	138/0,2	1,504 0
d......	115/0,2	58	0,32	–	–	–	–	–	110	134/0,2	1,501 0

TABLEAU II

RMN ^{1}*H des thiazolidines* **3** *($CDCl_3/D_2O$) et des dérivés* **4**, **4'c** *($CDCl_3/TMS$)* δ [10^{-6}]

	NCHS 3	NCHS 4 (37°)		NCHS 4 (70°)	CH_2O 3	CH_2O 4	CH_2S 3	CH_2S 4	CH_3 3	CH_3 4([a])
a........	4,50 (0,28) t; J = 6,25	5,37 0,7 H	4,97 0,3 H	5,30	3,60; t J = 5,5	4,10	–	3,10 m	–	–
b........	4,50	–		–	3,60	–	3,10 2,30	– –	1,27; d; J = 7,1 1,37; d; J = 6,2	– –
c........	4,60 (0,26) –	5,34 0,55 H	5,02 0,45 H	5,18	3,66 -	4,10	3,13 2,45	2,91 ([b]) 3,20	1,05; t; J = 7	0,96; t J = 7
d........	4,56 (0,29)	4,83		–	3,63	4,13	2,66 (0,54) 2,86 (0,34) $^2J = \|10,5\|$	2,77 3,24 $^2J = \|12\|$	1,20 (0,37) 1,38 (0,27) s	1,53 1,62 s
4' *c* ([c])....	–	5,30	4,98	5,20	3,62		2,88 et 3,17 ([b])		0,96	

Les valeurs entre parenthèses indiquent les déblindages (10^{-6}) pour les chlorhydrates en solution dans D_2O. ([a]) CH_3CON : 2,12; CH_3COO : 2,02; ([b]) $J_{AB} = |11|$; $J_{AX} = 6{,}8$; $J_{BX} = 3{,}2$; ([c]) C*H*N : 4,13 et 4,51 (à 70° : 4,33); O*H* : 3,40, s.

sont donc envisageables; l'ω-hydroxyaminal **6** conduit aux composés **3** ou **8** avec élimination de la diméthylamine par réaction intramoléculaire des groupes thiohydroxyle ou hydroxyle. Pour vérifier les différentes étapes du schéma 1, nous avons réalisé les modèles des réactions intermoléculaires correspondants (schéma 3); les résultats observés permettent de confirmer la formation de l'intermédiaire **6** (réaction *a* où Y = O) : l'évolution **6** → **3** et **6** → **8** est comparable aux processus *b* où Y = S et *b* où Y = O; la transformation du composé **7** en produit **3**, résultant d'une rupture directe apparente de la liaison C_α — azote diméthylé est comparable à la synthèse du composé **15** à partir du réactif **11** où Y = S.

MODE OPÉRATOIRE. — Les spectres de RMN ^{1}H sont obtenus sur un appareil « Varian A-60 », les spectres de masse sur un spectromètre « Ribermag » R-10-10 ». Les dosages d'azote basique sont faits en milieu acétique avec l'acide perchlorique; les bases libres **3**, leurs chlorhydrates et leurs dérivés **4** ont donné des microanalyses correctes.

(A) *Synthèse au départ de l'hémiacétal* **1** *c*. — 1° Après addition de l'aziridine en quantité équimoléculaire on ajoute un poids d'éthanol absolu égal à celui de l'hémiacétal; on refroidit et suit l'absorption de l'hydrogène sulfuré par pesée. 2° L'hémiacétal en solution éthérée est additionné à la β-mercaptoéthylamine [7] en suspension dans le tétrahydrofuranne.

(B) *Synthèse au départ de l'α-aminoépoxyde* **1** *a*. — 1° La méthode consiste à faire réagir l'aziridine (4,10 g) sur l'α-aminoépoxyde (12,3 g) puis à faire barboter l'hydrogène sulfuré (4 g) en refroidissant; on laisse reposer 48 h et porte à 80° tout en piégeant la diméthylamine libérée : progressivement le milieu devient homogène. 2° L'aminoéthylmer-

captan (8 g) est additionné à l'α-aminoépoxyde (15 g) dissous dans le dioxanne (15 ml); on place sous vide partiel et chauffe de façon progressive jusqu'à 75-90°; l'évolution de la transformation est suivie par dosage de l'amine libérée. 3° La variante qui suit, consiste à agiter le mélange précédent à température ambiante pendant 14 h : le milieu devient homogène au bout de 2 h environ de contact et se colore en jaune; puis on porte à reflux, sous réfrigérant ascendant refroidi à −15°, par diminution de la pression.

(C) *Synthèse au départ de l'(aziridinyl-1)-2 tétrahydropyranne* **1** *b*. — Le passage de l'hydrogène sulfuré sec dans le produit **1** *b*, produit un net effet exothermique, suivi d'une précipitation; un chauffage vers 50° termine la réaction.

Méthodes / Rendements	A_1	A_2	B_1	B_2	B_3	C
3 *a*	52	65	78	85	89	63
3 *b*	–	–	91	–	–	–
3 *c*	65	–	83	–	–	–
3 *d*	47	–	82	–	–	–

Les produits **3** chromatographiés en phase gazeuse (« Carbowax 20 M »-potasse 15/5; 0,5 M; 190°) ou en couche mince (gel de silice avec le mélange ternaire chloroforme, méthanol, ammoniaque 94,5/5/0,5) donnent un seul pic ou une seule tache. En RMN^{1}H, les protons de l'azote et de l'oxygène subissent l'échange isotopique avec l'eau lourde; dans le cas **3** *b*, les isomères *cis* et *trans* sont distingués par les deux signaux que donne le méthyle (le signal du diastéréoisomère *trans* se situe vraisemblablement à champ fort). En spectrométrie de masse l'ion $(M\text{-}47)^+$ peut être l'ion azirinium

$$HO(CH_2)_4-\overset{\oplus}{C{=}NH}-CR^1R^2$$

ou un ion réarrangé de même masse. L'infrarouge des produits **3** en surfusion présente une bande hydroxyle intense à 3 225 cm^{-1}; en solution dans le tétrachlorure de carbone à raison de 10^{-2} mole . l^{-1}, nous avons ν (OH) libre à 3 645 cm^{-1} et la vibration de valence NH vers 3 310 cm^{-1}.

Les réactions indiquées au schéma 3 sont conduites en chauffant les produits de départ sous colonne Crismer de façon que le composé le plus volatil s'élimine par distillation.

(*) Remise le 28 mai 1979 et acceptée après révision le 24 septembre 1979.

[1] G. Ricart, D. Couturier et C. Glacet, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 953.

[2] (*a*) J. L. Larice et J. Roggero, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2053; (*b*) *Ethylenimine and Other Aziridines*, O. C. Dermer et G. E. Ham, éd., Academic Press, New York, and London, 1969, p. 230.

[3] G. Ricart et C. Glacet, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 499.

[4] W. E. Stewart et T. H. Siddall III, *Chem. Rev.*, 70, 1970, p. 517.

[5] (*a*) W. Richter et K. Biemann, *Monatsh. Chem.*, 95, 1964, p. 766; (*b*) *Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds*, R. N. Porter et J. Baldas, éd., Wiley-Interscience, New York London, Sydney and Toronto, 1971, p. 532.

[6] G. Ricart, C. Glacet et D. Couturier, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 253.

[7] (*a*) H. Bestian, *Ann. Chem.*, 566, 1950, p. 210; (*b*) A. H. Natan et M. T. Bogert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2363.

Laboratoire de Chimie organique-I,
Université des Sciences et Techniques de Lille, 59650 Villeneuve-d'Ascq.

CATALYSE ORGANIQUE. — *Oxydation du méthanol en présence de l'oxyde de chrome Cr_2O_3.* Note (*) de **Jean-Michel Tatibouet** et **Jean-Eugène Germain,** présentée par Marc Julia.

L'oxyde de chrome Cr_2O_3, catalyseur d'oxydation totale des hydrocarbures, présente cependant une bonne sélectivité (80 %) pour l'oxydation du méthanol en formaldéhyde vers 200°C en phase vapeur. La cinétique de la réaction (ordre 1 pour CH_3OH, ordre 1/2 pour O_2) implique comme étape déterminante la réaction du méthanol sur une espèce oxygène O adsorbée et faiblement liée. Les produits secondaires de la réaction sont le formiate de méthyle et le gaz carbonique ; l'absence d'éther diméthylique et de méthylal est à remarquer.

Chromium oxide Cr_2O_3, a catalyst of total oxidation for hydrocarbons, presents however a good selectivity (80 %) for méthanol oxidation to formaldehyde, around 200°C in the vapor phase. Réaction Kinetics (1st order for CH_3OH, 1/2 order for O_2) imply as rate determining step, the reaction of methanol with a surface weakly bound O oxygen species. By-products of the reaction are methyl formate and carbon dioxide ; the absence of dimethyl ether and methylal should be remarked.

L'oxyde de chrome Cr_2O_3 est connu comme un catalyseur d'oxydation totale des hydrocarbures en CO_2 vers 300°C en phase vapeur. Depuis une brève Note de Sabatier et Mailhe [1] en 1906, on trouve peu d'informations dans la littérature sur la catalyse d'oxydation des alcools par Cr_2O_3 ([2], [3]).

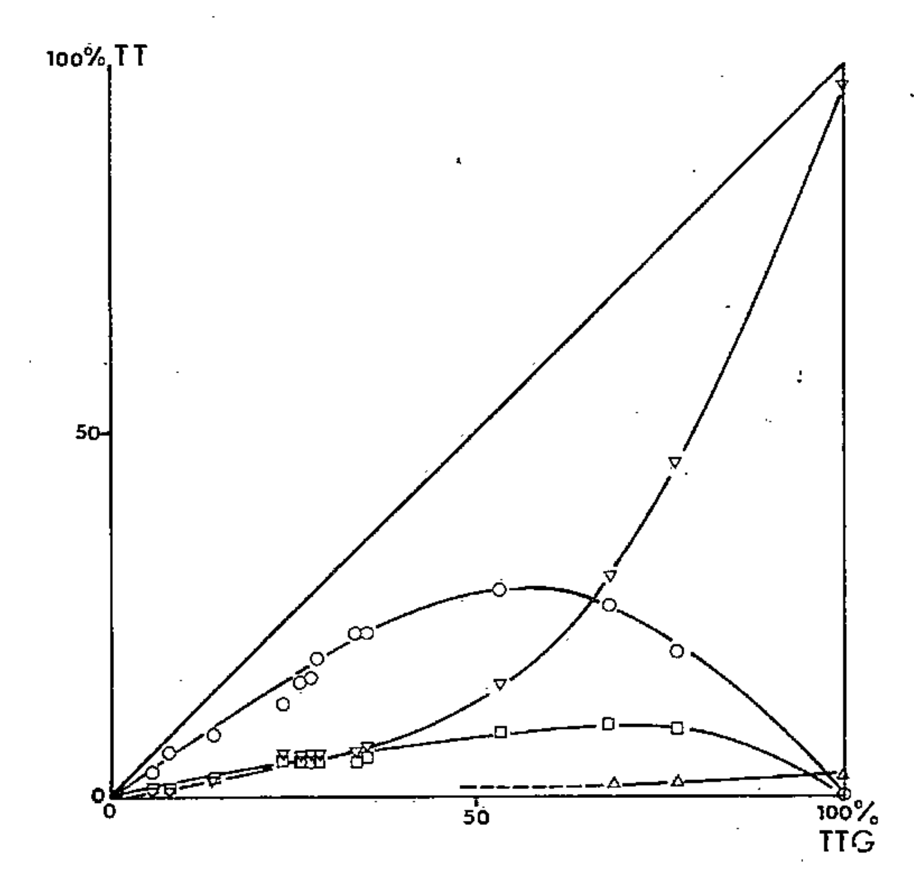


Fig. 1. — Catalyse du mélange $CH_3OH/O_2/He$: 4,5/23,5/72 (Moles) à 215°C. Taux de transformation (TT) en formaldéhyde (○), formiate de méthyle (□), gaz carbonique (▽) et méthane (△), en fonction du taux de transformation global (TTG) du méthanol.

Le catalyseur utilisé dans la suite est obtenu par précipitation d'un gel d'oxyde de chrome hydraté par l'ammoniaque à partir d'une solution aqueuse du nitrate ; le précipité est lavé, séché sous vide à 150°C puis calciné 20 h à 600°C. C'est une poudre verte d'aire spécifique 25,5 $m^2 . g^{-1}$, qui a été caractérisée par diffraction X et ATG [4].

Les tests catalytiques sont faits en réacteur à flux sous une pression totale voisine de 1 at ; le flux sortant est analysé en ligne par chromatographie en phase gazeuse.

Un mélange de réactifs $CH_3OH/O_2/He$: 4,5/23,5/72 (moles) a été envoyé sur le catalyseur maintenu à 215°C, et le taux de conversion de l'alcool a été varié par emploi de divers débits gazeux ou diverses quantités de catalyseur. L'évolution des produits (*fig.* 1) avec

la conversion est caractérisée par l'apparition initiale simultanée des 3 produits principaux : formaldéhyde, formiate de méthyle et gaz carbonique, ce qui s'interprète au mieux par un schéma « rateau » classique

$$
\begin{array}{ccccccccl}
CH_3OH & & CH_2O & & HCO_2CH_3 & & CO_2,\ H_2O & \text{gaz} \\
\downarrow & & \uparrow & & \uparrow{\scriptstyle +MeOH} & & \uparrow & \\
CH_3OH & \underset{O}{\rightarrow} & CH_2O & \underset{O}{\rightarrow} & HCO_2H & \underset{O}{\rightarrow} & \overbrace{CO_2+H_2O} & \text{surface}
\end{array}
$$

L'acide formique ne désorbe qu'à l'état d'ester méthylique; l'espèce adsorbée pourrait être HCO et $HCO+OCH_3 \rightarrow HCO_2Me$. Les sélectivités initiales à 215°C (calculées sur le carbone) sont de 74 % CH_2O, 14 % HCO_2CH_3 et 12 % CO_2.

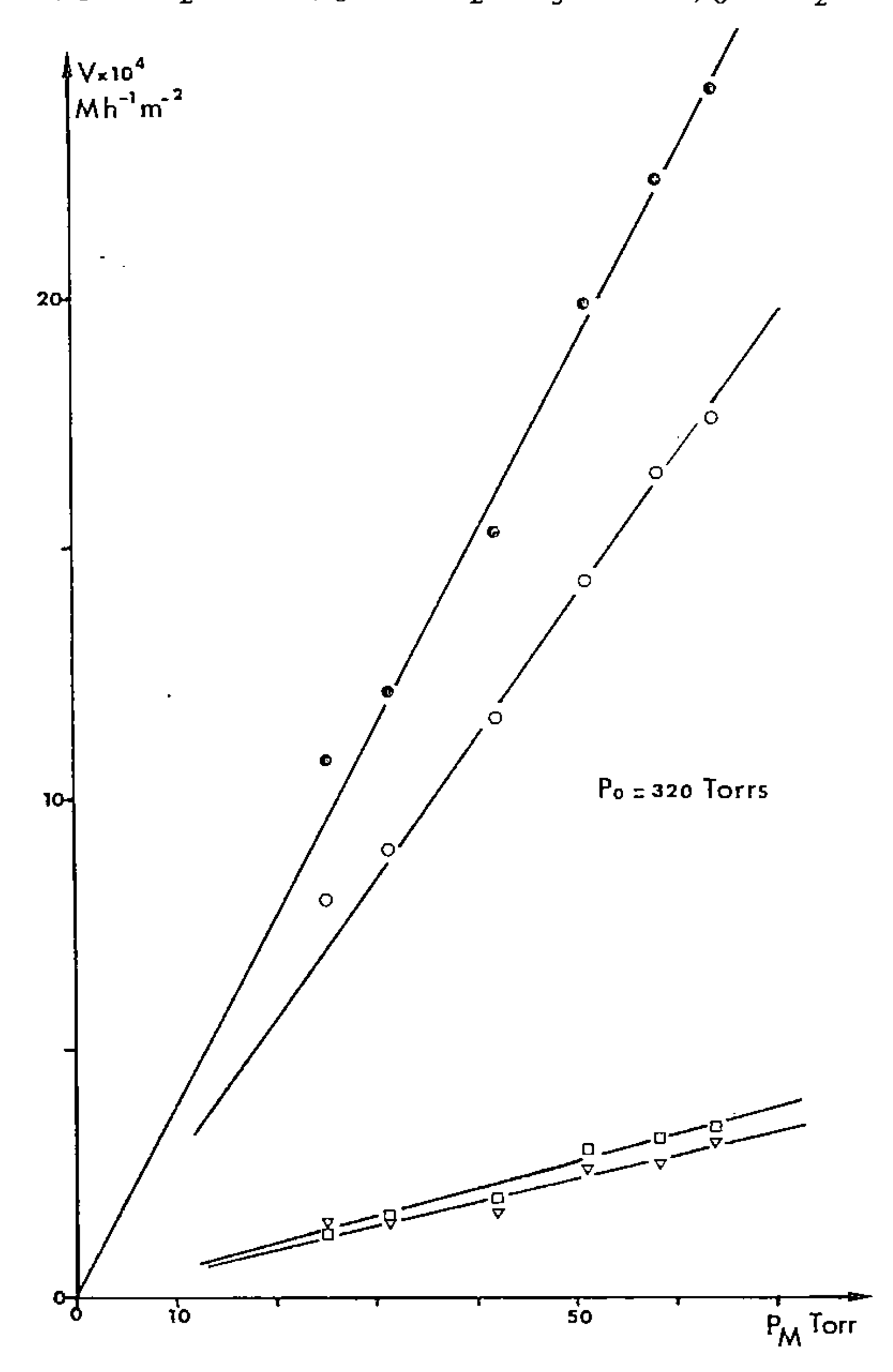


Fig. 2. — Vitesses initiales V (Mole/h et m²) de disparition du méthanol (◉), de formation du formaldéhyde (○), du formiate de méthyle (□) et du gaz carbonique (▽) en fonction de la pression partielle P_M (Torr) de méthanol. (T = 215°C, P_O = 320 Torr).

Lors d'essais effectués entre 175 et 225°C, on a trouvé que la sélectivité en formaldéhyde augmente avec la température (55 à 80 %), tandis que la sélectivité en formiate diminue (32 à 10 %), la sélectivité en CO_2 variant peu (13 à 10 %).

A conversion élevée, lorsque leurs pressions partielles deviennent importantes, les produits d'oxydation partielle sont ré-adsorbés et finalement transformés en CO_2, produit restant à conversion complète (*fig.* 1), avec des traces de méthane, pouvant résulter de la pyrolyse du formiate en CO_2+CH_4 [5].

La cinétique de réaction a été étudiée à 215°C en faisant varier séparément les pressions partielles de méthanol P_A, et d'oxygène P_O, et mesurant les vitesses initiales.

Les ordres cinétiques sont respectivement de 1 pour le méthanol (*fig.* 2) et de 1/2 pour l'oxygène (*fig.* 3), aussi bien pour la vitesse globale de disparition du méthanol V, que

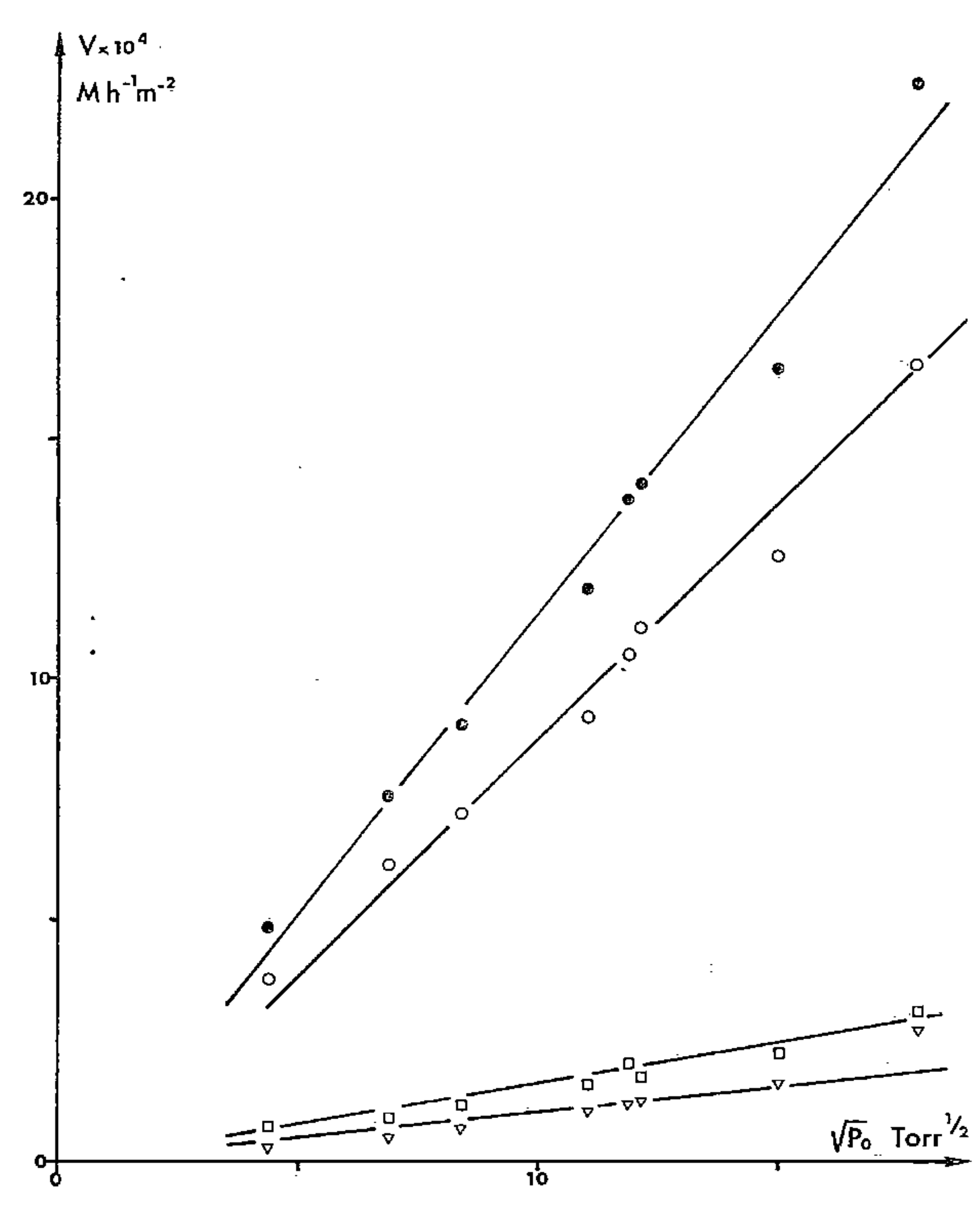


Fig. 3. — Vitesses initiales V (*voir* légende de la figure 2) en fonction de la pression partielle P_O (Torr) d'oxygène (T = 215°C, $P_M = 58,3$ Torr).

pour les vitesses de formation des divers produits (ce dernier point indique que la sélectivité ne varie pas avec la composition du mélange).

$$\text{(I)} \quad V = k . P_A \, P_O^{1/2}.$$

Les pentes des 2 graphes permettent de calculer 2 valeurs de k : en très bon accord

Fig. 2 : $P_O = 320$ Torr, $k = 2,13 . 10^{-6}$,

Fig. 3 : $P_A = 58,3$ Torr, $k = 2,15 . 10^{-6}$,

pour V exprimé en $\text{mole}.h^{-1}.m^{-2}$

Le mécanisme réactionnel le plus simple qui permet d'interpréter cette cinétique est du type Eley-Rideal :

$$CH_3OH + \underset{*}{O} \xrightarrow{1} \text{Produits} + *$$

$$\frac{1}{2} O_2 + * \underset{3}{\overset{2}{\rightleftharpoons}} \underset{*}{O} \quad (* = \text{site d'adsorption}).$$

Dans le cas limite où : $V_3 \gg V_1 + V_2$ on retrouve la cinétique expérimentale (I) avec

$$\text{(II)} \qquad k = [S] \, K \, k_1,$$

où [S] est la densité de sites d'adsorption de O et $K = k_2/k_3$ la constante d'équilibre. Le recouvrement des sites par O, θ_0 est alors très faible : l'espèce active O dans cette catalyse est très labile ($E_0 \leqslant 18$ kcal.Mole^{-1}, par estimation); on ne peut l'identifier à celle qui résulte des mesures d'adsorption-désorption de O_2 ([6], [7]) qui donnent $E_0 = 36$ kcal.Mole^{-1}. L'énergie apparente d'activation mesurée, $E = 23$ kcal.Mole^{-1}, correspond d'après (II) à $E_1 - (1/2)\,E_0$.

L'étape déterminante (V_1) coïncide avec le premier processus du schéma rateau, la cinétique d'apparition des divers produits présentent les mêmes ordres cinétiques. On peut la détailler comme une interaction directe (*a*) entre MeOH gaz et O adsorbé, ou, plus vraisemblablement, en accord avec [10], comme une coupure successive de O—H et C—H, la deuxième déterminante (*b*) :

(a) (b)

L'absence de produits tels que l'éther $(CH_3)_2O$ ou le méthylal $CH_2(OCH_3)_2$ indique l'absence de centres acido-basiques de déshydratation. L'oxyde de chrome calciné à basse température présente une activité déshydratante notable ([8], [9]).

(*) Remise le 2 juillet 1979; acceptée, après révision, le 1er octobre 1979.

[1] P. Sabatier et A. Mailhe, *Comptes rendus*, 142, 1906, p. 1394.
[2] D. G. Klissurski, *4th Int. Congress in Catalysis*, Moscou, 1968, Reprint n° 36.
[3] J. C. Vickerman in *Catalysis*, 2, p. 107, The Chemical Society, London 1977.
[4] J. E. Germain et R. Laugier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 541.
[5] E.W.R. Steacie, *Proc. Roy. Soc.*, A, 127, 1930 p. 314.
[6] J. P. Joly, *J. chim. Phys.*, 72, 1975, p. 1019.
[7] B. Halpern et J. E. Germain, *J. Catalysis*, 37, 1975, p. 44,
[8] P. Sabatier et A. Mailhe, *Ann. Chim.*, 20, 1910, p. 289.
[9] M. C. Upreti, J. C. Kuriacose, M. V. C. Sastri, *Bull. Acad. Polon. Sc. Ser. Sc. chim.*, 11, 1063, p. 699.
[10] L. Nondek et J. Sedlacek, *J. Catalysis*, 40, 1975, p. 34.

Université Claude-Bernard, E.S.C.I.L., Laboratoire de Catalyse organique, L.A. n° 231, *C.N.R.S.*, 43, *boulevard du* 11-*Novembre* 1918, 69622 *Villeurbanne Cedex.*

COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

CONTENTS

VOLUME 289 — SECTION C

No. 12 — SESSION OF NOVEMBER 12th 1979

Organic Catalysis

Vanadium oxide V_2O_5 catalyzes the selective oxidation of methanol to formaldehyde (190-300°C 1 at); other reaction products are: methylal, methyl formiate and dimethyl ether. The selectivity to formaldehyde (up to 90 %) increases with the temperature, with the oxygen/methanol ratio, and goes through a maximum when conversion increases. The complex reaction kinetics leads us to postulate two parallel pathways leading respectively to formaldehyde and methylal. Ether oxide yields are always small (less than 3 %).

Crystallochemistry

Powder-diffraction and single crystal investigations show that the title compound diffracts according to the I . . . d diffraction symbol corresponding to the two possible space groups $I4_1md$ (*No.* 109) *or* $I\bar{4}2d$ (*No.* 122), *the unit-cell parameters being* $a = 7.524$ Å, $c = 7.446$ Å *with* Z = 4 *formula-units per cell.*

Analytical Chemistry

Fuel oil soots have been collected in an Andersen impactor and transfered on to electron microscopy grids with the help of an ultracentrifugation device.

The observation of grids has shown four different morphologies and three different scales of size. An interpretation of the combustion process has been given in terms of the metallic contaminants which have been observed.

Inorganic Chemistry

The complex impedance method has been used to measure the anionic conductivity of the rhombohedral solid solution $Bi_{1-x}Sr_xO_{1.5-x/2}$. *Plots of* $\log \sigma$ *versus* $1/T$ *have been drawn for four compositions :* $x = 0.111$; 0.177; 0.205; 0.235.

Organic Chemistry

Cycloadducts of 2-acetonyl 5-arylalkyl furans with methyl acetylenedicarboxylate were converted into benzofuran diesters by the action of boron trifluoride-ether complex. The arylalkyl group on the benzofuran ring allows one to obtain the following new heterocycles: 13 H-naphto (2',1'-4,5) cyclohepta (1,2-f) benzofuran; 11 H-benzo (4,5) cyclohepta (1,2-f) benzofuran; Benzo (4,5) cyclohepta (1,2,3-i, j) furo (2,3-f) phtalazine; Benzo (4,5) cyclohepta (1,2,3-i, j) triazolo (1,2-c) furo (2,3-f) phtalazine; Benzo (4,5) cyclohepta (1,2,3-i, j) tetrazolo (1,5-c) furo (2,3-f) phtalazine; 3 H-benzo (6',7') cyclohepta (1',2',3'-c, 5) benzofuro (6,7-d)-o-oxazine.

COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLE DES ARTICLES

TOME 289 — N° 12 — SÉRIE C — SCIENCES PHYSIQUES

Séance du 12 novembre 1979

PARTIE SCIENTIFIQUE

TABLE DES ARTICLES

TOME 289 — N° 12 — SÉRIE C — SCIENCES PHYSIQUES

Séance du **12** novembre **1979**

AUTEURS

CATALYSE ORGANIQUE. — *Oxydation du méthanol en présence d'oxyde de vanadium V_2O_5.* Note de **Jean-Michel Tatibouet** et **Jean-Eugène Germain**, présentée par Marc Julia.

L'oxyde de vanadium V_2O_5 catalyse l'oxydation sélective du méthanol en formaldéhyde (190-300°C/1 at) et les autres produits de la réaction sont le méthylal, le formiate de méthyle et l'éther diméthylique. La sélectivité en formol libre (jusqu'à 90 %) augmente avec la température, avec le rapport oxygène/méthanol, et passe par un maximum lorsque la conversion croît. La cinétique complexe de la réaction conduit à postuler deux voies réactionnelles parallèles conduisant respectivement au formaldéhyde et au méthylal. Les rendements en éther oxyde restent très faibles (moins de 3 %).

Vanadium oxide V_2O_5 catalyzes the selective oxidation of methanol to formaldehyde (190-300°C 1 *at); other reaction products are: methylal, methyl formiate and dimethyl ether. The selectivity to formaldehyde (up to* 90 %) *increases with the temperature, with the oxygen/methanol ratio, and goes through a maximum when conversion increases. The complex reaction kinetics leads us to postulate two parallel pathways leading respectively to formaldehyde and methylal. Ether oxide yields are always small (less than* 3 %).

L'oxyde de vanadium V_2O_5, pur ou associé à d'autres oxydes dans des mixtes tels que V—Mo—O, est un catalyseur bien connu d'oxydation ménagée des hydrocarbures. L'oxydation sélective de l'éthanol en acétaldéhyde par l'air sur V_2O_5 a été signalée dès 1913 par Senderens [1] et confirmée ([2], [3]).

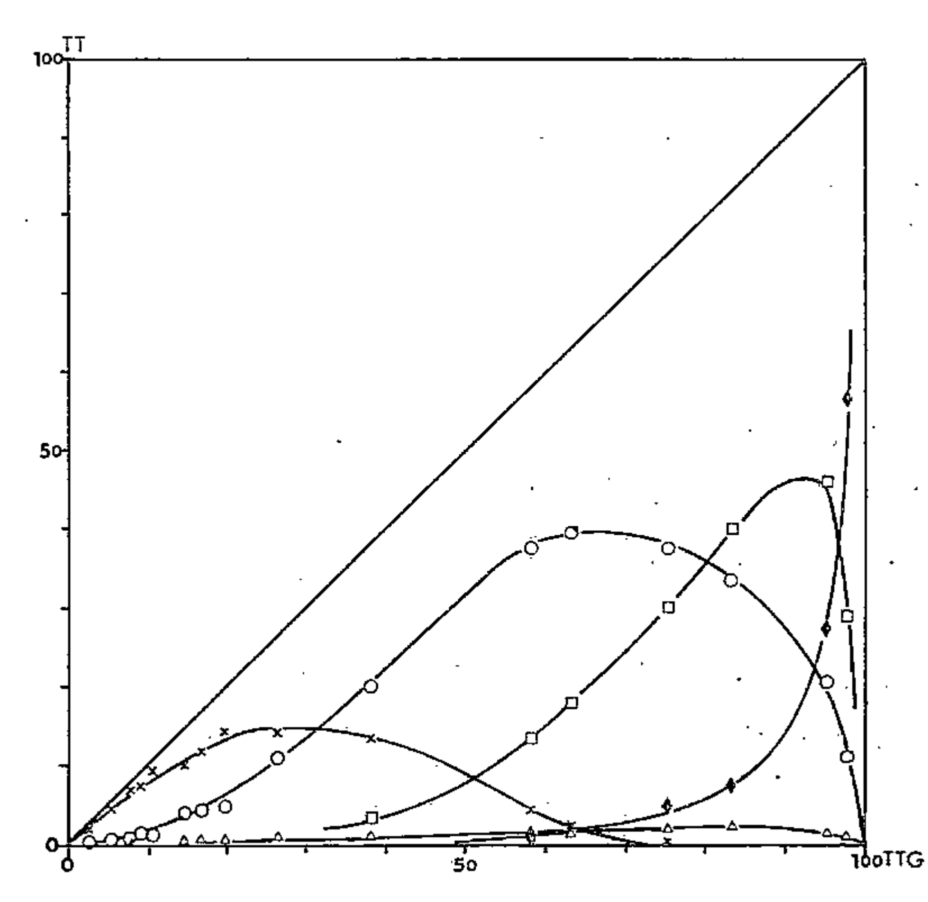


Fig. 1. — Taux de transformation (TT) du méthanol en formaldéhyde (O), méthylal (X), formiate de méthyle (□) et oxydes du carbone (◈) en fonction du taux de conversion global (TTG).
($T=190°C$, $CH_3OH/O_2/H_e=4{,}5/15/80{,}5$)

Le catalyseur V_2O_5 utilisé ici est un produit pur « Carlo-Erba » jaune-marron d'une aire spécifique de 12 $m^2.g^{-1}$. On l'a identifié par diffraction X [4] à la structure orthorhombique de Magnelli [5]. Le prétraitement sous oxygène à 300-400°C ne modifie pas les caractéristiques.

Les essais catalytiques sont faits en réacteur à flux sous une pression totale légèrement supérieure à 1 at; le flux sortant est analysé en ligne par chromatographie en phase gaz. Un mélange gazeux : $CH_3OH/O_2/He=4{,}5/15/80{,}5$ (moles) est envoyé sur le catalyseur à 190°C; l'évolution des produits, en fonction de la conversion, est représentée sur la figure 1.

Les produits initiaux sont le formaldéhyde et son acétal (méthylal), avec un peu d'éther diméthylique. Le formiate de méthyle apparaît vers 30 % de conversion, le gaz carbonique vers 50 %. Les produits d'oxydation ménagée disparaissent à conversion totale : il reste un mélange $CO_2 + CO$ à peu près équimolaire (la proportion de CO, d'abord nulle, augmente rapidement au-dessus de 90 % de conversion).

Cette évolution peut être interprétée par le schéma rateau (I) d'un type déjà proposé [6] :

gaz	$(CH_3)_2O$	CH_3OH	CH_2O	$CH_2(OMe)_2$	HCO_2Me	CO_2, CO, H_2O	
	+ MeOH ↖	↓	↖	↗ +MeOH	↑ + MeOH	↑	(I)
surface		CH_3OH $\xrightarrow[O]{}$	CH_2O $\xrightarrow[O]{}$		HCO_2H $\xrightarrow[O]{}$	CO + H_2O CO_2	

Des essais analogues ont été effectués à 200 et 215°C (Tableau I). Un essai à 310°C, à conversion presque totale du méthanol (97 %), a permis d'atteindre une excellente sélectivité en aldéhyde (92 %).

TABLEAU

Sélectivités initiales

T°	190°	200°	215°
Formaldéhyde	14 %	26 %	52 %
Méthylal	85	72	45
Ether-oxyde	1	2	3

Le déplacement des équilibres d'acétalisation et d'estérification (exothermiques vers la droite), et de formation de l'étheroxyde (endothermique vers la droite) avec la pression partielle de méthanol et la température, explique l'évolution de ces produits avec la conversion et la température.

L'étude cinétique détaillée en fonction des pressions partielles d'oxygène P_0 (*fig.* 2) et d'alcool P_A (*fig.* 3) a été faite à 215°C; les vitesses initiales de formation des divers produits $(mole . h^{-1} . m^{-2})$ s'expriment en moles équivalentes de méthanol, de sorte que la vitesse de disparition du méthanol V est la somme

$$V = V_F + V_M + V_E,$$

des vitesses de formation du formol F, du méthylal M, et de l'éther E.

La vitesse de production de formol libre ou combiné (déshydrogénation oxydante) sera la somme

$$V_D = V_F + \frac{1}{3} V_M.$$

Il résulte des courbes (*fig.* 2 et 3) que la sélectivité en formaldéhyde (V_D / V) augmente avec P_0 et diminue avec P_A, celle du méthylal variant en sens inverse. Mais la forme des courbes V_D ne peut résulter simplement de l'équilibre d'acétalisation; les 2 produits (E et M) se forment initialement par des voies distinctes, car les ordres cinétiques sont très différents.

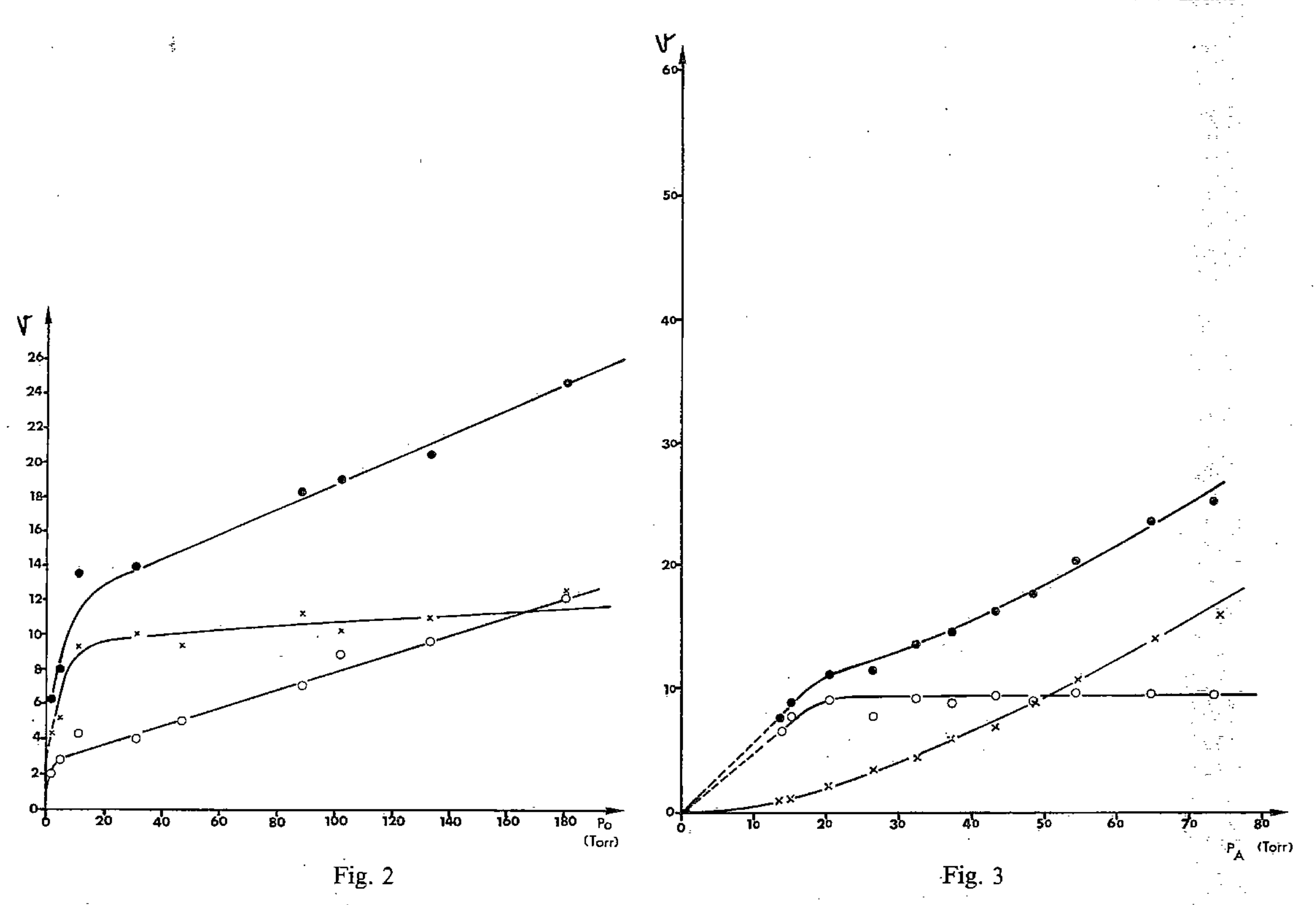


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Vitesses de réaction en mole.h^{-1}.m^{-2}.10^5 en fonction de la pression partielle d'oxygène (T=215°C, P_A=58 Torr). (●) vitesse de déshydrogénation oxydante V_D; (O) vitesse de formation du formol V_F; (X) vitesse de formation du méthylal $V_M \times (1/3)$.

Fig. 3. — Vitesses de réaction en mole.h^{-1}.m^{-2}.10^5 en fonction de la pression partielle de méthanol (T=215°C, P_0=130 Torr) (*voir* légende de la figure 2).

L'ajustement des courbes conduit à :

$$\left.\begin{array}{r} V_F = k_1\ P_0 + \mathrm{Cte} \\ V_M = k_2\ P_A^{\alpha}\ (\alpha = 1{,}75) \end{array}\right\} \begin{array}{l} P_A > 20\ \mathrm{Torr} \\ P_0 > 20\ \mathrm{Torr} \end{array}$$

Un développement plus complet de cette cinétique est donné ailleurs [7]. L'énergie globale d'activation (V_D) est de 22 kcal.$Mole^{-1}$.

On peut identifier avec nombre d'auteurs ([8], [9]) l'oxygène doublement lié V=O pointant vers le gaz à l'espèce la plus labile (mécanisme 1) et proposer, pour la formation du formol, l'intermédiaire « alcoolate ».

1) $H_3C{-}O{-}H \cdots O{=}\overset{V}{V}$ ⇄ (H, H)C(–O–V)–H···O(H)–V $\xrightarrow{\text{rapide}}$ (H, H)C=O → V^{III} + H_2O □

+O_2 (adsorption)

Les autres O superficiels de l'oxyde pontant 2 ou 3 cations, et donc moins réactifs, interviendraient dans le mécanisme 2; l'espèce alcoolate, plus fortement liée, ne désorberait, sous forme méthylal, que par interaction avec des molécules MeOH (ordre $\alpha \sim 2$).

2) $H_3C-O-H \cdots O(V^{V})(V^{V})$ ⇄ $H-CH_2(O-V)\cdots O-H(V)$ $\xrightarrow[\text{lent}]{+2\ MeOH}$ $(CH_3O)_2CH_2 + H_2O$; $V^{IV}\ \square\ V^{IV}$; $+ O^{2-}$ (diffusion)

La réoxydation des centres du type 1 par O_2 gaz, et des centres du type 2 par diffusion interne dans le solide, expliquerait les ordres cinétiques différents pour l'oxygène.

(*) Remise le 2 juillet 1979; acceptée, après révision, le 1er octobre 1979.

[1] J. B. SENDERENS, *Comptes rendus*, 156, 1913, p. 1909.
[2] D. LOZZI, *Chim. i. Ind.*, 24, 1942, p. 331.
[3] D. G. KLISSURSKI, *IVst Int. Congress of Catalysis*, Moscou, 1968.
[4] J. GUIDOT, *Thèse*, Université de Lyon, 1978.
[5] A. MAGNELLI et B. M. OUGHTON, *Acta Chim. Scandinav.*, 5, 1951, p. 581.
[6] J. M. TATIBOUET et J. E. GERMAIN, *Comptes rendus*, 289, série C, 1979, p. 301.
[7] J. M. TATIBOUET, *Thèse*, Université de Lyon, 1978.
[8] N. PERNICONE, F. LAZZERINI, G. LIBERTI, G. LANZAVECCHIA, *J. Catalysis*, 14, 1969, p. 293.
[9] J. EDWARDS, J. NICOLAIDIS, M. B. CUTLIP et C. O. BENNET, *J. Catalysis*, 50, 1977, p. 24.

Université Claude-Bernard, E.S.C.I.L.,
Laboratoire de Catalyse organique, L.A. n° 231, C.N.R.S.,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918, 69622 *Villeurbanne Cedex.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude radiocristallographique du dihydrogénoorthophosphate de thallium I et d'ammonium.* Note (*) de **Yves Oddon** et **Aymond Tranquard,** transmise par Georges Champetier.

Le dihydrogénoorthophosphate de thallium I et d'ammonium $Tl_{0,33}(NH_4)_{0,67}H_2PO_4$ anhydre, cristallise dans le système quadratique avec le groupe d'espace $I\bar{4}2d$ ou $I4_1md$. Les paramètres sont les suivants : $a=7{,}524$ Å; $c=7{,}446$ Å. La maille élémentaire contient quatre molécules.

Powder-diffraction and single crystal investigations shows that the title compound diffracts according to the I . . . d *diffraction symbol corresponding to the two possible space groups* $I4_1md$ (No. 109) *or* $I\bar{4}2d$ (*No.* 122), *the unit-cell parameters being* $a=7.524$ Å, $c=7.446$ Å *with* Z=4 formula-units per cell.

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une étude étendue des composés du thallium I ([1] à [4]).

Ce composé a été mis en évidence par Le Montagner et Le Donche [5].

Le produit utilisé a été préparé à partir du dihydrogénoorthophosphate de thallium I obtenu au laboratoire [6] et du dihydrogénoorthophosphate d'ammonium « R.P. Prolabo » suivant la réaction en solution aqueuse :

$$TlH_2PO_4+2\,NH_4H_2PO_4 \rightarrow 3\,Tl_{0,33}(NH_4)_{0,67}H_2PO_4.$$

Le dihydrogénoorthophosphate double est séché sous vide à température ambiante pendant 1 semaine. Sa pureté a été contrôlée par plusieurs méthodes.

Les dosages du thallium sont effectués par une méthode dérivée de celle de Zintl et Rienacker [7] où l'on oxyde Tl(I) en Tl(III) par une solution de $KBrO_3$ en milieu HCl 3 N.

Les ions H^+ sont dosés par volumétrie tandis que la teneur en ammonium est vérifiée par la méthode au formaldéhyde [8].

Pour l'obtention des monocristaux, on évapore lentement à température ambiante, une solution aqueuse saturée d'hydrogénoorthophosphate $Tl_{0,33}(NH_4)_{0,67}H_2PO_4$. Il se forme des aiguilles fines (5 mm de long; 1 à 2 mm d'épaisseur) parfaitement transparentes et incolores.

L'étude radiocristallographique par diagramme de Laue en transmission par cristal tournant ou oscillant permet de classer le cristal dans le système quadratique contrairement à ce qui était indiqué dans la littérature [5].

Les paramètres calculés à partir des diagrammes réalisés sur monocristaux ont été affinés par moindres carrés à l'aide du spectre de poudre et les valeurs retenues sont les suivantes :

$$a=7{,}524\ [7]\ \text{Å};$$

$$c=7{,}446\ [9]\ \text{Å}.$$

Les clichés de plans réciproques (h, k, l) avec h ou k égal successivement à 0,1 et 2 puis l égal à 0 et 1, réalisés par les méthodes de Weissenberg et de précession, obéissent aux conditions de réflexion :

$$hkl:\quad h+k+l=2n;$$

$$hhl:\quad (l=2n);\qquad 2h+l=4n.$$

Les réflexions observées déterminent donc les groupes spatiaux $I\bar{4}2d$ ou $I4_1md$, l'ambiguïté ne pouvant être levée qu'à partir de l'étude structurale complète [9].

TABLEAU I

Indexation du diagramme de diffraction de $Tl_{0,33}(NH_4)_{0,67}H_2PO_4$.

d_{mes}	d_{cal}	h k l	I/I_0
5,273	5,292	0 1 1	3
3,760	3,762	0 2 0	100
3,046	3,050	1 1 2	40
2,656	2,660	2 2 0	15
2,374	2,377	0 3 1	7
2,354	2,357	0 1 3	7
1,996	1,997	1 2 3	25
1,877	1,880	0 4 0	2
1,770	1,772	1 4 1	2
1,679	1,679	0 4 2	5
1,668	1,668	0 2 4	5
1,598	1,597	3 3 2	5
1,525	1,525	2 2 4	3
1,469	1,470	1 4 3	2
1,460	1,461	0 1 5	3
1,370	1,371	1 5 2	4
1,323	1,323	0 4 4	3
1,247	1,248	2 4 4	4
1,219	1,219	3 5 2	3
1,207	1,208	1 1 6	2
1,187	1,188	0 6 2	2

Les premiers résultats obtenus au diffractomètre automatique sur 1 549 réflexions confirment ces groupes d'espace. Les axes de symétrie peuvent être repérés par rapport au cristal; A 4 est parallèle à l'axe d'allongement du cristal; les axes A_2 sont perpendiculaires aux faces latérales de celui-ci.

Le diagramme de poudre a été réalisé au diffractomètre avec compteur à scintillation et rayonnement K_α du cuivre. Le réglage de cet appareil a été vérifié auparavant par passage de la plaque étalon au silicium. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

Les mesures de densité donnent $d=2,81\pm0,05$. La maille élémentaire contient quatre molécules ce qui conduit à une densité calculée de 2,792.

TABLEAU II

Paramètres comparatifs de quelques dihydrogénoorthophosphates.

	$Tl_{0,33}(NH_4)_{0,67}H_2PO_4$	$NH_4H_2PO_4$	KH_2PO_4	RbH_2PO_4
a(Å)	7,524	7,502	7,448	7,58
c(Å).	7,446	7,546	6,977	7,28
S. G.	$I\bar{4}2d$ ou $I4_1md$	$I\bar{4}2d$	$I\bar{4}2d$	$I\bar{4}2d$

Le dihydrogénoorthophosphate de thallium et d'ammonium est comparable aux dihydrogénoorthophosphates d'ammonium [10], de potassium [11] et de rubidium [12].

(*) Remise le 22 octobre 1979.

[1] Y. ODDON, G. PEPE, J. R. VIGNALOU et A. TRANQUARD, *Acta Cryst.*, B 34, 1978, p. 3510.
[2] Y. ODDON, G. PEPE et A. TRANQUARD, *Acta Cryst.*, B 35, 1979, p. 542.
[3] Y. ODDON, G. PEPE et A. TRANQUARD, *Acta Cryst.*, B 35, 1979 (à paraître).
[4] Y. ODDON, *Thèse de Doctorat d'État*, Université Lyon I, 1979.
[5] E. MONTAGNER et L. LE DONCHE, *Proccedings of the International Meeting on Ferroelectricity*, Prague, 1, 1966, p. 244.
[6] A. TRANQUARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2578.
[7] E. ZINTL et G. RIENACKER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 153, 1926, p. 276.
[8] G. CHARLOT, *Chimie analytique quantitative*, Masson et Cie, Paris, 1974, p. 342.
[9] Y. ODDON, G. PEPE et A. TRANQUARD, *Acta Cryst.* (en cours de publication).
[10] L. TENZER, B. C. FRAZER et R. PEPINSKY, *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 505.
[11] B. C. FRAZER et R. PEPINSKY, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 273.
[12] H. MAGYAR, *Structure Reports*, 11, 1948, p. 384.

Laboratoire de Physicochimie minérale-III,
Université Claude-Bernard, Lyon-I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918, 69622 *Villeurbanne Cedex.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Préliminaire à une analyse quantitative de produits de combustion par microscopie électronique dans la surveillance de l'environnement.* Note (*) de **Roland Capron, Pierre Haymann** et **Fernand Pellerin**, présentée par René Truhaut.

L'analyse des cendres d'un « fuel » lourd collectées à partir d'un impacteur type Andersen et transférées sur grille de microscopie électronique au moyen d'une ultracentrifugeuse à montré l'existence de quatre morphologies différentes et trois échelles différentes de taille. L'observation des contaminants métalliques suggère un mécanisme de combustion dans lequel ils pourraient intervenir de façon essentielle.

Fuel oil soots have been collected in an Andersen impactor and transferred on to electron microscopy grids with the help of an ultracentrifugation device.

The observation of grids has shown four different morphologies and three different scales of size. An interpretation of the combustion process has been given in terms of the metallic contaminants which have been observed.

On sait que les coupes pétrolières lourdes contiennent à l'état de traces des métaux liés à des asphaltères [1]. Il s'agit principalement de fer, vanadium, nickel et cuivre. La pénurie actuelle en produits pétroliers conduit à un regain d'intérêt pour la valorisation des charges lourdes contenant des concentrations en asphaltènes de plus en plus élevées. Les métaux précités sont capables de produire par déshydrogénation des oléfines et dioléfines [2] qui, par cyclisation, conduisent à des produits comme le pyrène que l'on sait éminemment toxique [3]. Le devenir de ces asphaltènes dépend de l'évolution de la combustion, mais comme nous le verrons, est également susceptible d'influencer cette évolution, d'où l'importance d'une analyse quantitative de ces produits.

Nous avons, en conséquence, étudié un « fuel » lourd qui a été brûlé dans un four semi-industriel afin de se rapprocher des conditions rencontrées dans la pratique industrielle. Les fumées ont été collectées sur un impacteur type Andersen [4]. L'opération de transfert du filtre sur des grilles de microscope électronique munies de lames de carbone support, a fait appel à une ultracentrifugation [5].

L'observation en M.E.T. (Microscope Électronique par Transmission) des produits impactés sur différents filtres a permis de mettre en évidence trois échelles différentes de tailles et quatre morphologies distinctes.

Au-delà de 100 nm, on observe les cénosphères [7] (classe 1) déjà signalées par d'autres auteurs [6]; vers 30 nm, se situent les structures lamellaires (classe 2) à l'intérieur desquelles, très souvent, se trouvent des cristallites de dimensions inférieures à 2 nm (classe 4). La dernière morphologie est constituée par un film continu sur lequel on trouve les lamelles de 30 nm et même des cénosphères de 100 nm de diamètre (*fig.* 2).

En fait, ces cénosphères sont elles-mêmes constituées de lamelles de 30 nm comme le montre la figure 1 (A) et (B).

L'ensemble de ces structures, à l'exclusion des cristallites de dimensions inférieures à 20 Å, ne saurait constituer des phases différentes et apparaît davantage comme une structure desquamative en évolution provenant des gouttelettes de « fuel » pulvérisées à partir de l'injecteur et brûlant tout en se vaporisant.

La figure 2 montre qu'on ne saurait dissocier les cénosphères des lamelles et, dans une certaine mesure (que nous préciserons), les lamelles des cristallites lorsque toutes ces morphologies sont reliées par le film continu.

De sorte que, dans une statistique qui prend en compte la dimension et le nombre de particules, ces structures pontées ou réticulées (*fig.* 1 et 2) (classe 3), doivent être considérées comme unitaires sans qu'il soit nécessaire de détailler leur structure interne.

D'une façon générale, doit être prise en compte, dans un calcul statistique, à l'intérieur de populations distinctes, l'une ou l'autre des quatres morphologies discrètes lorsqu'elles apparaissent en M.E.T. comme distinctes ou juxtaposées. On néglige, ce faisant, les

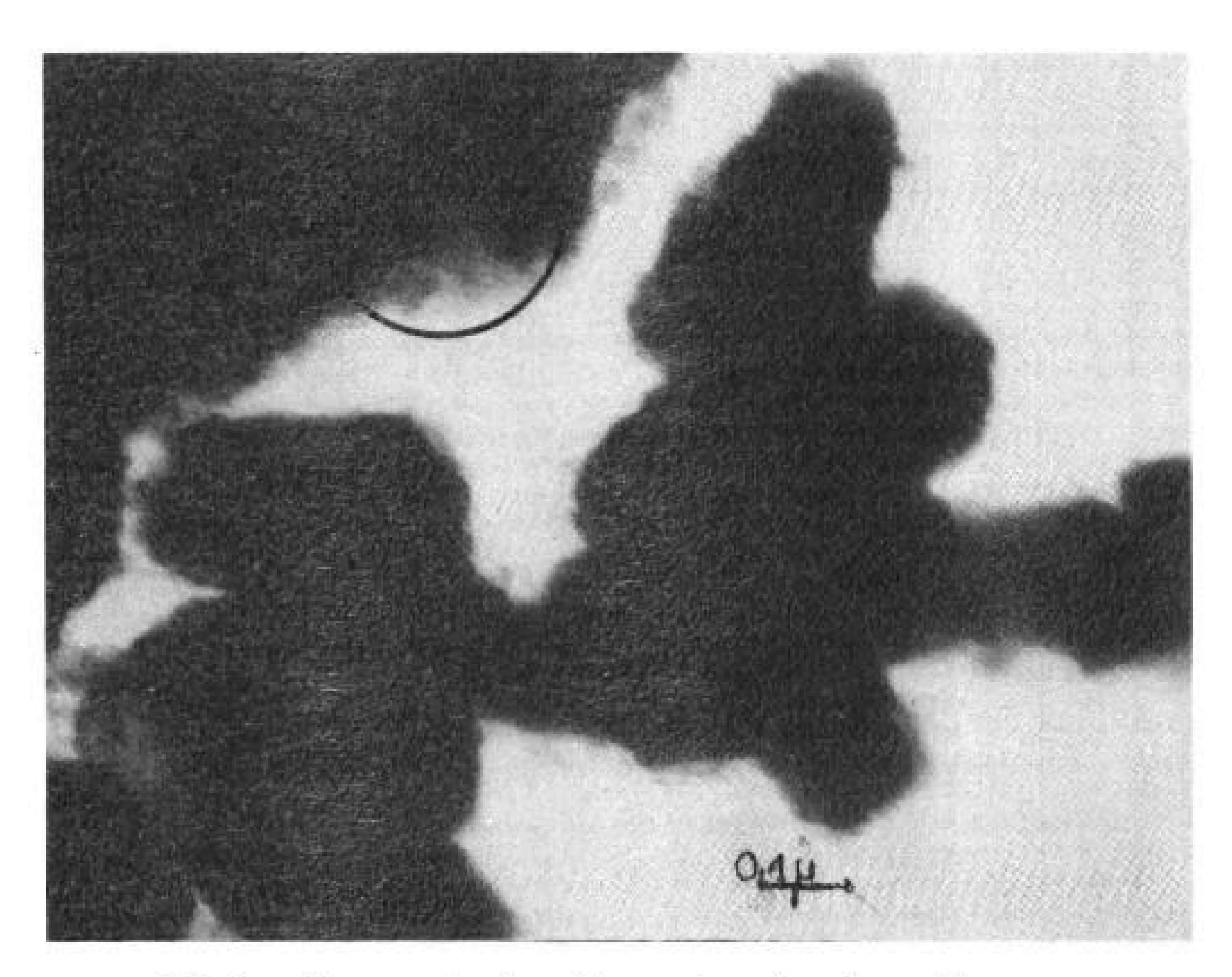


Fig. 3. – Structure de cénosphères en chapelets s'interpénétrant. L'encadrée correspond à la structure périodique du film continu.

artefacts, apportés par la technique de transfert ce qui n'est pas gênant puisqu'il s'agit d'une opération que l'on peut contrôler et modifier pour diminuer son influence, éventuellement, et même la rendre négligeable.

Il peut y avoir néanmoins, dans certains cas, ambiguïté. La figure 3 montre par exemple une structure de cénosphère en chapelet avec interpénétration de chaque cénosphère; elle devrait par conséquent être considérée comme unitaire d'après notre critère. En outre, cette structure pourrait être comptée dans la classe des structures réticulées ou pontées, alors que, manifestement, elle doit correspondre à une étape de la combustion antérieure à la morphologie observée sur la figure 1, donc appartient à la classe 1 plutôt qu'à la classe 3.

Une analyse par diffraction électronique a permis de montrer que les cristallites de 2 nm correspondent à un composé oxydé du vanadium et proviennent de ce fait des asphaltènes, qui ont été décomposées.

Explication de la Planche

Fig. 1. – Classe 3 : structure réticulée. A est une cénosphère en décomposition (classe 1); B correspond à une étape de combustion encore plus avancée ainsi qu'à un arrachage avec retournement à partir de B' (probablement un artefact de la technique de transfert).

Fig. 2. – Structure pontée où se trouvent présentes les cénosphères (classe 1), les lamelles et les cristallites (classe 2 et classe 4)

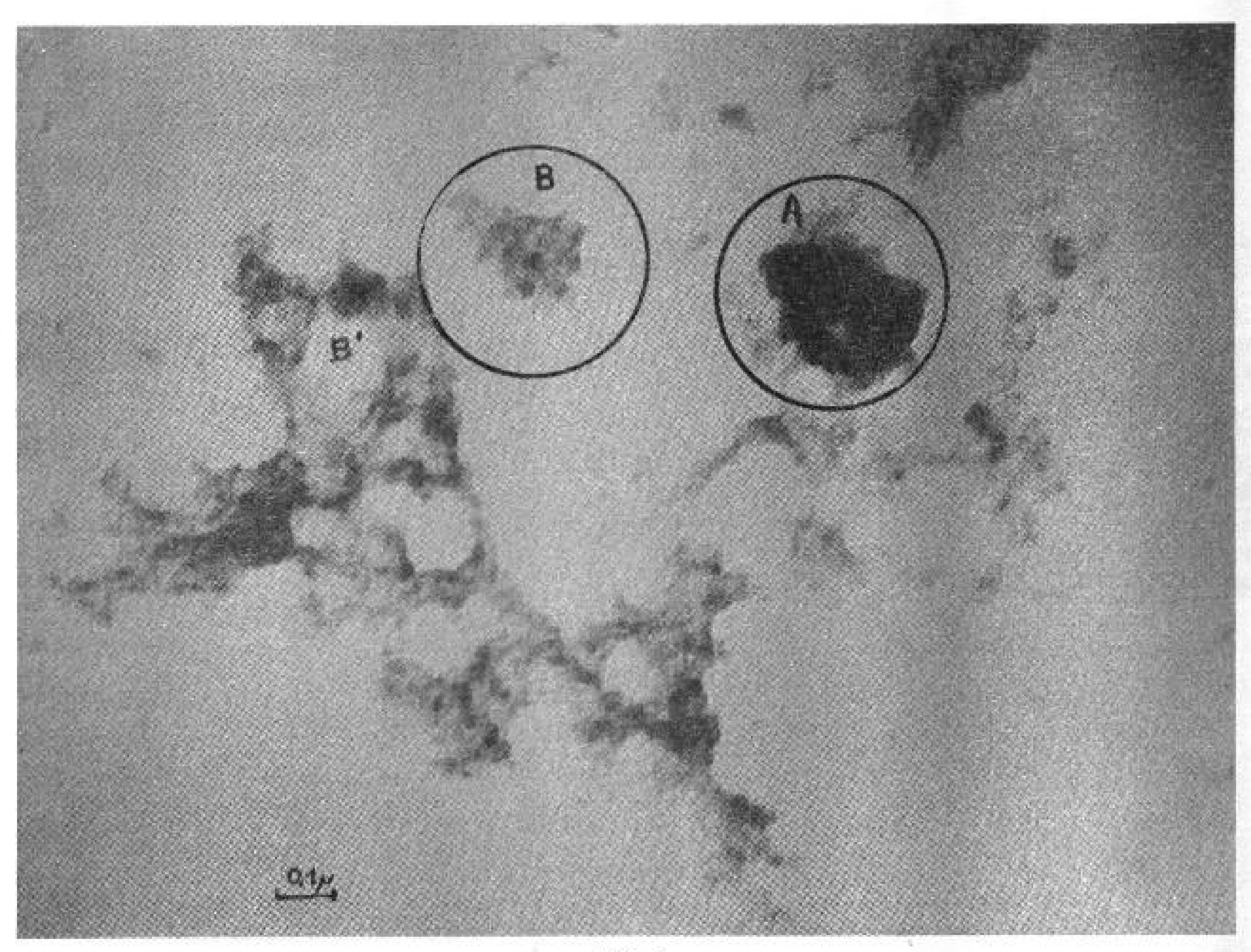


Fig. 1

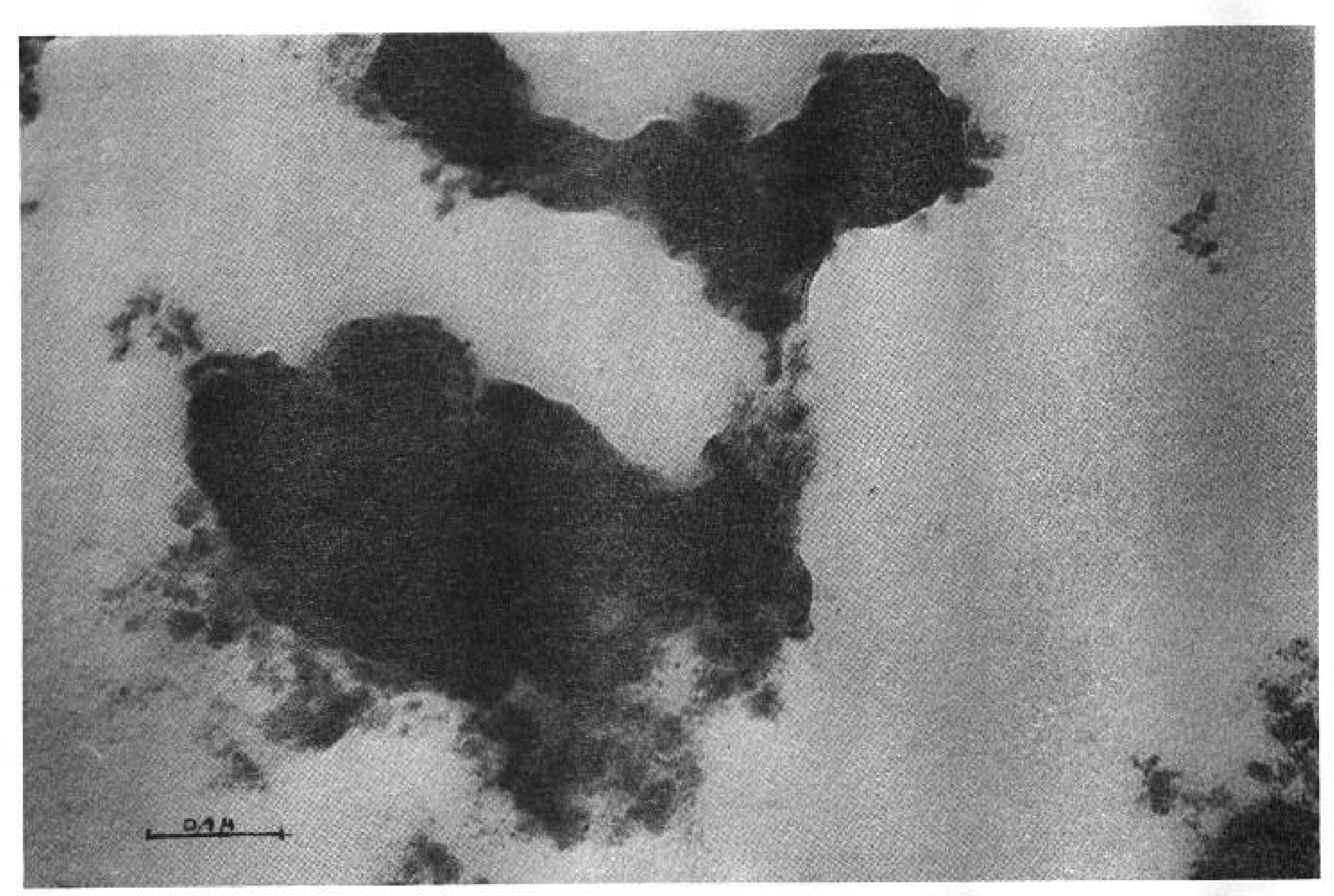
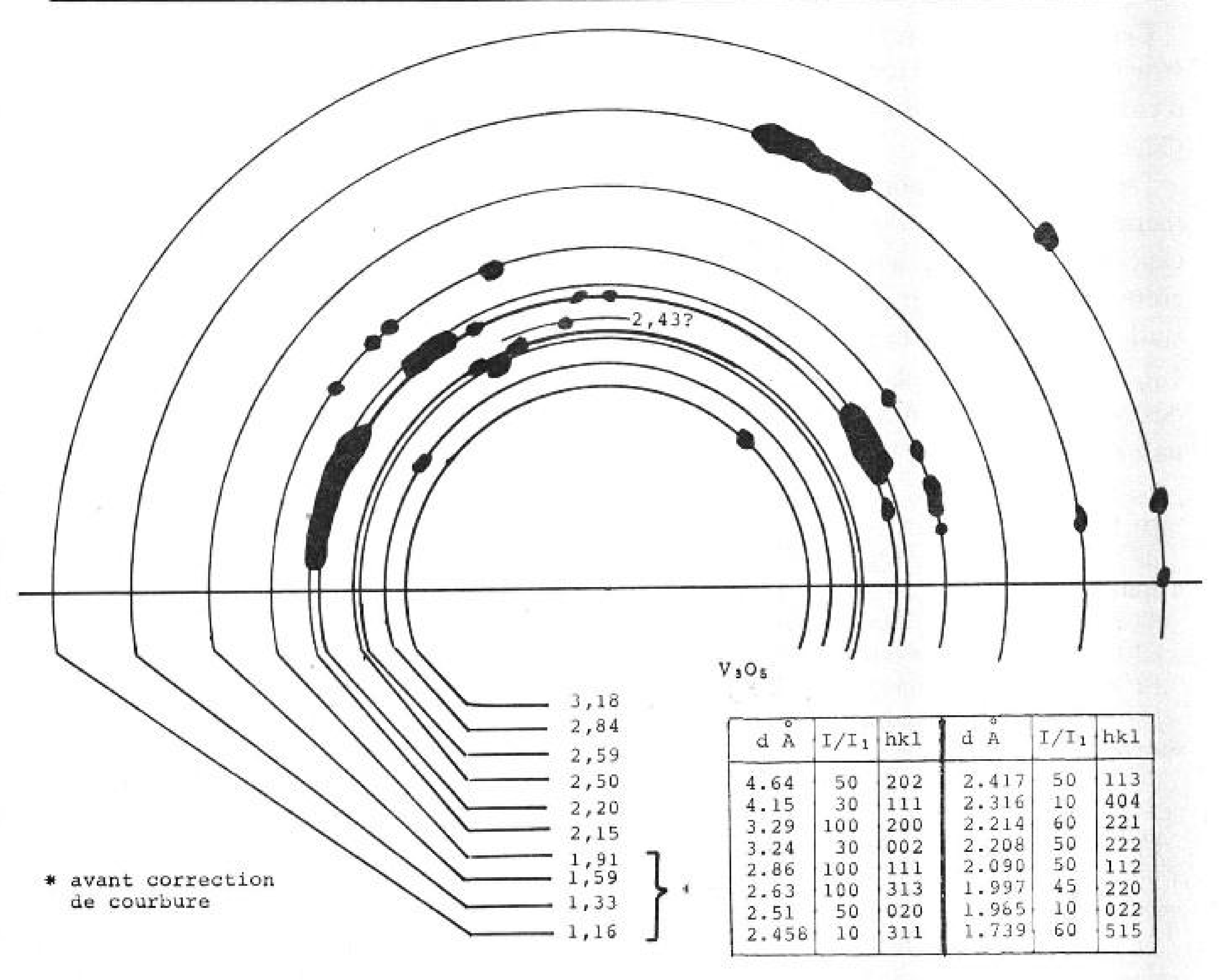


Fig. 2



d Å	I/I_1	hkl	d Å	I/I_1	hkl
4.64	50	202	2.417	50	113
4.15	30	111	2.316	10	404
3.29	100	200	2.214	60	221
3.24	30	002	2.208	50	222
2.86	100	111	2.090	50	112
2.63	100	313	1.997	45	220
2.51	50	020	1.965	10	022
2.458	10	311	1.739	60	515

Fig. 4. – Cliché d'une diffraction d'une plage telle que celle fournie par la figure 5.



Fig. 5. – Plage de cristallites alignées.

La présence de structures lamellaires en plus grande quantité lorsque la densité des cristallites est plus élevée suggère qu'une de ces lamelles serait essentiellement constituée par les produits cyclisés. Malheureusement, il n'a pas été possible d'observer de diffraction de ces plages qui seraient donc mal cristallisées ou d'épaisseur trop faible pour donner lieu à des taches de diffraction.

Cette dernière interprétation parait plus correcte, compte tenu de l'observation d'une structure périodique (sur la figure 3 encadré) sur une portion de film continu (périodicité d'environ 2 nm) et d'arrangement très ordonné des cristallites de 2 nm sur certaines plages (*fig.* 5).

De cette analyse morphologique et structurale, il apparaît qu'une étude de l'évolution thermique *in situ* à l'intérieur du microscope, même si elle s'éloigne des conditions expérimentales, apporterait des informations très précieuses sur les corrélations qui existent entre les trois classes que nous avons distinguées et devrait permettre d'affermir les critères statistiques, bases de toute analyse quantitative des produits de combustion par M.E.T.

Les faits expérimentaux précités suggèrent en outre que tout inhibiteur de déshydrogénation doit avoir une action bénéfique sur la combustion et par là même, sur la nature de la pollution chimique de l'environnement pouvant en résulter.

(*) Remise le 8 octobre 1979.

[1] Il s'agit de composés organo-métalliques contenant S, N, O et d'un mélange de naphtènes paraffiniques et d'hydrocarbures aromatiques qui précipitent dans un solvant du type éthane.

[2] J. D. SCRIBNER, *J. Nation., Cancer Inst.*, U.S.A., 16, 1973, p. 1717.

[3] C. FOSTER, *Oil and Gaz J.*, mai 1972.

[4] *American Conf. of Governmental Industrial Hygienists* (*Air Sampling Instruments*, 1972, p. 23).

[5] P. HAYMANN et R. CAPRON, *Étude de l'action d'une solution d'iode sur des films d'amiante* [*J. Microsc. et Spectrosc. électro.* (à paraître)].

[6] A. Sjogren *Fourteenth International Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1973, p. 919.

[7] Les cénosphères sont des particules de forme sphérique provenant d'une combustion imcomplète de gouttelettes de « fuel ».

R. C. et P. H. : *Laboratoire de Microscopie électronique, Faculté des Sciences*, 76130 *Mont-Saint-Aignan;*

F. P. : *Faculté de Médecine et de Pharmacie de Rouen*, 76000 *Rouen*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Mesure de la conductivité anionique dans la solution solide lacunaire* $Bi_{1-x}Sr_xO_{1,5-x/2}$. Note (*) de **Philippe Demonchy, Pierre Conflant, Jean-Claude Boivin** et **Daniel Thomas,** transmise par Georges Champetier.

La conductivité anionique de la solution solide rhomboédrique $Bi_{1-x}Sr_xO_{1,5-x/2}$ a été mesurée par la méthode des impédances complexes. L'évolution de log σ en fonction de 1/T a été suivie pour quatre valeurs de x : $x=0,111$; 0,177; 0,205 et 0,235.

The complex impedance method has been used to measure the anionic conductivity of the rhombohedral solid solution $Bi_{1-x}Sr_xO_{1.5-x/2}$. *Plots of* log σ *versus* 1/T *have been drawn for four compositions* : $x=0.111$; 0.177; 0.205; 0.235.

Peu nombreux sont les solides dans lesquels une mobilité intéressante de l'ion O^{2-} a été mise en évidence. L'oxyde de zirconium stabilisé par l'oxyde de calcium ou d'yttrium est, sans doute, celui qui a suscité le plus d'intérêt et le plus d'applications. Il demeure cependant un besoin pour un solide dont la conductivité due à l'ion O^{2-} soit suffisante à température inférieure à 1000°C. L'oxyde de bismuth était, en raison de sa structure de haute température de type CaF_2 lacunaire, un candidat potentiel : Takahashi et coll. [1], puis, très récemment, Harwig et Gérards [2] ont montré que sa conductivité est de l'ordre de 1 $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ à 750°C. Cependant, cette variété ne peut être préservée à température ambiante. Des études antérieures effectuées au laboratoire [3] ont permis d'aboutir à une connaissance précise du diagramme de phases du système Bi_2O_3-SrO et ont montré, en particulier, que se formaient des phases plus lacunaires en ions O^{2-} que Bi_2O_3. Parallèlement, Takahashi et coll. [1] ont effectué des mesures de conductivité à une fréquence de 5 kHz sur des mélanges d'oxydes de bismuth et de strontium frittés entre 800 et 1000°C puis trempés : ils ont ainsi mis en évidence des propriétés conductrices intéressantes, d'origine exclusivement ionique. La connaissance précise du diagramme nous a conduits à entreprendre la mesure des propriétés conductrices des phases pures mises en évidence dans ce système à l'aide d'une méthode permettant d'approcher au mieux la conductivité propre du matériau.

Les premières phases soumises à nos investigations sont issues de la solution solide rhomboédrique β_2 dont le caractère lacunaire a été établi [4]. De formule générale $Bi_{1-x}Sr_xO_{1,5-x/2}$, son domaine s'étend vers 700°C de $x=0,10$ à $x=0,27$; elle subit, à des températures variant entre 680 et 715°C une transformation réversible $\beta_2 \rightarrow \beta_1$ (*fig.* 1) mise en évidence par analyse thermique différentielle et diffraction X à haute température [4].

Partie expérimentale. — Les phases correspondant à plusieurs compositions $x=0,111$, 0,177, 0,205 et 0,235 sont préparées dans les conditions décrites précédemment [4]; elles sont ensuite comprimées sous une force pressante de 3,5 T puis frittées. Des électrodes d'or d'une épaisseur voisine de 10 000 Å sont obtenues par évaporation-condensation. La conductivité des échantillons cylindriques est déterminée par la méthode des impédances complexes; la mesure est effectuée dans une cellule du type de celle décrite par Magniez ([5], [6]), sous une pression partielle d'oxygène de 0,2 atm. Une première étude de l'influence des caractéristiques géométriques des échantillons a permis d'identifier les phénomènes dûs à l'électrolyte. Le diagramme d'impédance complexe se présente sous la forme d'un demi-cercle dont le centre est situé sous l'axe des réels et passant pratiquement par l'origine; lorsque la fréquence diminue et d'autant plus que la température est plus faible se manifeste une seconde courbe due aux phénomènes d'électrodes. L'influence du taux de compacité a également été évaluée; comme on pouvait le prévoir, la conductivité est une fonction

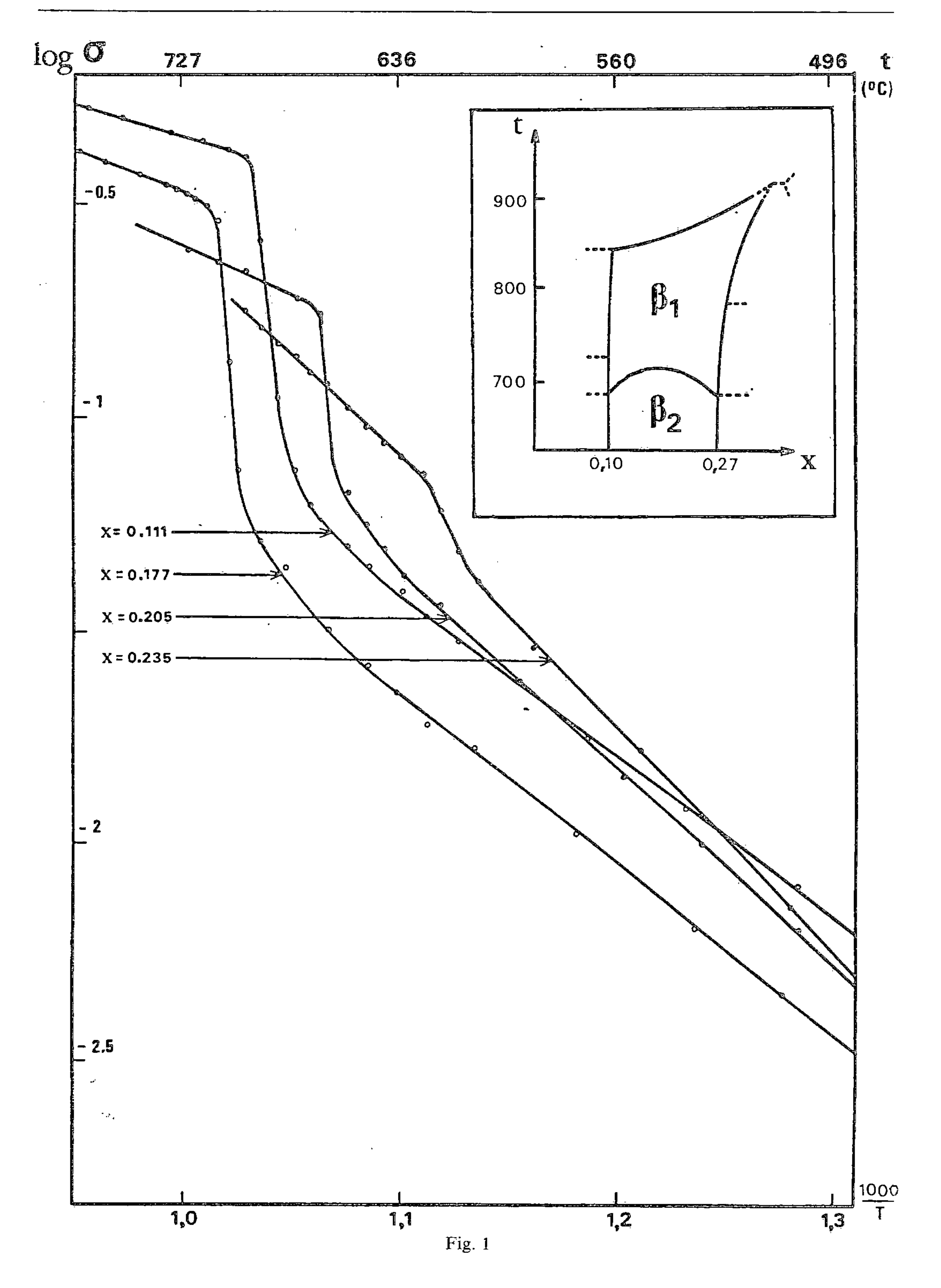


Fig. 1

croissante de la compacité mais cette influence devient faible au-delà d'un taux de 80 %. Le frittage, à une température située quelques dizaines de degrés sous le solidus, permet, dans tous les cas, d'obtenir des compacités supérieures à 90 %.

RÉSULTATS. — Ils confirment ceux obtenus par Takahashi et coll. [1]; la figure 1 montre l'évolution de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue; il apparaît immédiatement que la transition $\beta_2 \rightarrow \beta_1$ se traduit par un saut de conductivité qui est, en première approximation, d'autant plus marqué que le taux de substitution x est plus faible; de part et d'autre de ce saut, la conductivité suit une loi de type Arrhénius.

Dans le domaine de β_2, la plus faible valeur de σ est observée, quelle que soit la température, pour la solution solide proche du centre du domaine d'existence : il semble donc difficile d'associer directement la concentration des porteurs et celle des lacunes, qui varient en sens inverse, à la conductivité du matériau.

Dans le domaine de β_1, par contre, l'influence de la concentration des ions mobiles paraît décisive puisque la conductivité décroît lorsque x croît.

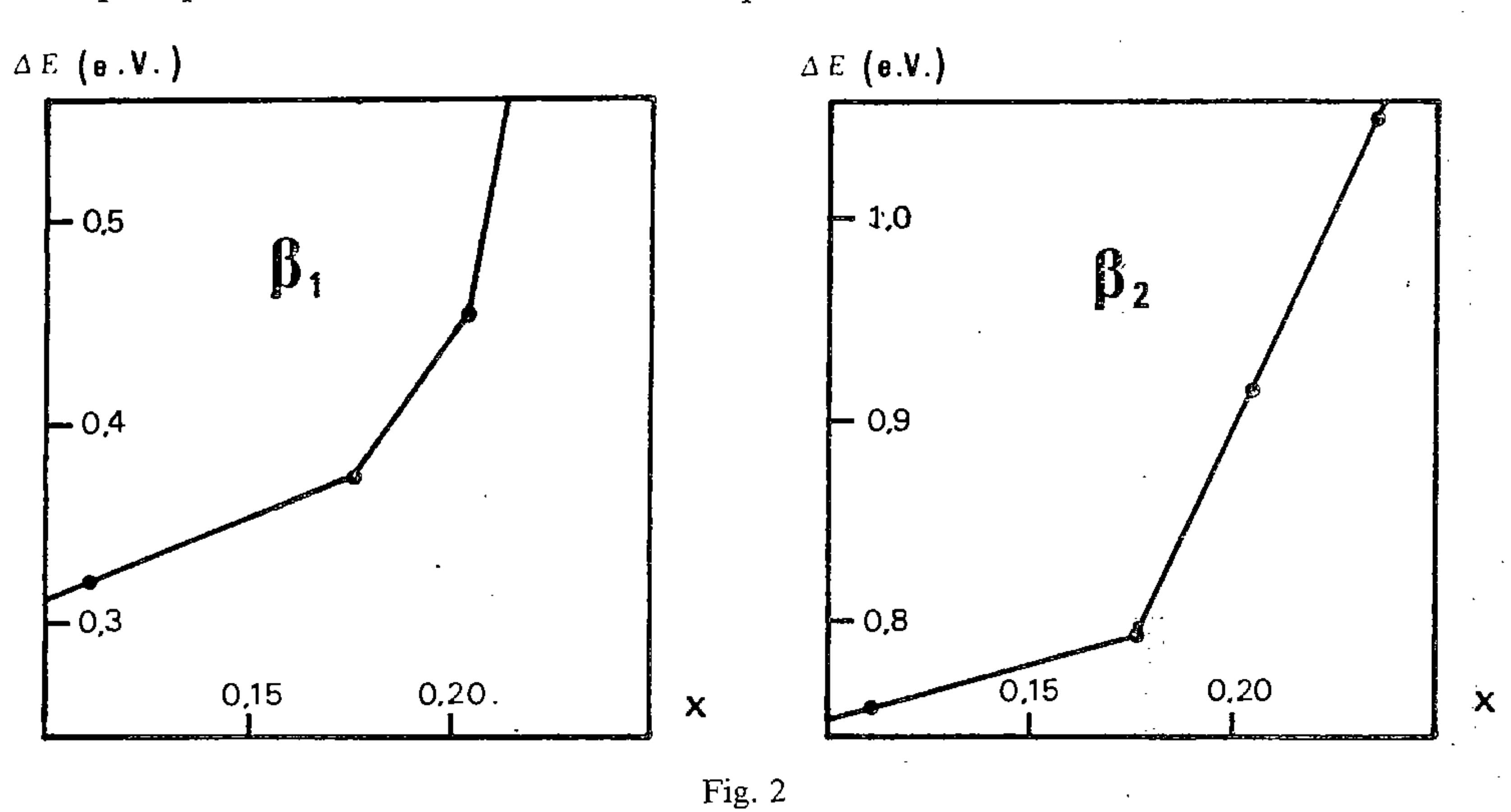


Fig. 2

La variation des énergies d'activation, représentée sur la figure 2, indique que, pour chaque variété, l'énergie croît en même temps que x : cette évolution pourrait signifier que le nombre et la taille des associations lacunaires augmentent dans le même sens. La coïncidence des évolutions brutales du diagramme de poudre effectué à haute température [4] et de la conductivité confirme l'hypothèse avancée précédemment d'un réarrangement structural affectant en priorité le sous-réseau anionique. Une interprétation plus précise des phénomènes observés nécessite la connaissance détaillée des structures cristallines des deux variétés; le cas de β_1 est le plus délicat à traiter puisqu'il n'est pas possible de la tremper et qu'il faut l'étudier dans son domaine d'existence. Par contre, la structure de la forme de basse température β_2, pour la composition $x=0{,}235$, a été résolue, récemment, au laboratoire [7] : elle met en évidence, pour cette composition, la répartition des cations Bi^{3+} et Sr^{2+} sur deux sites totalement occupés dont l'un ne contient que du bismuth. La majorité des anions est associée à ces cations par couches perpendiculaires à l'axe $\overline{3}$ formant des feuillets qui se succèdent le long de cet axe. C'est dans l'espace entre ces feuillets que s'effectue vraisemblablement la migration des anions participant à la conduction. Les structures cristallines de solutions solides β_2 de compositions différentes sont en cours de détermination.

(*) Remise le 24 septembre 1979, acceptée après révision le 5 novembre 1979.

[1] T. TAKAHASHI, H. IWAHARA et Y. NAGAI, *J. Appl. Electrochem.*, 2, 1972, p. 97.

[2] H. A. HARWIG et A. G. GERARDS, *J. Solid State Chem.*, 26, 1978, p. 265.

[3] R. GUILLERMO, *Thèse de 3e cycle*, Lille-I, 1973.

[4] R. GUILLERMO, P. CONFLANT, J. C. BOIVIN et D. THOMAS, *Rev. Chim. min.*, 15, 1978, p. 153.

[5] G. MAGNIEZ, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Bordeaux-I, 1976.

[6] J. M. RÉAU, du Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., nous a apporté une aide précieuse dans la mise au point de la méthode.

[7] P. CONFLANT, J. C. BOIVIN et D. THOMAS (à paraître).

Laboratoire de Cristallochimie, U.E.R. et E.N.S. de Chimie,
Université des Sciences et Techniques de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de dicarboxy-6.7 benzofurannes et application à la synthèse de nouveaux heterocycles.* Note (*) de **Jacques Cabarès** et **Louis Mavoungou Gomès,** présentée par Henri Normant.

Les produits de cycloaddition entre acétonyl-2 furannes substitués en position 5 et l'acétylènedicarboxylate de méthyle sont aromatisés en diesters benzofuranniques par le complexe trifluorure de bore-éther. La présence d'une chaîne arylalkyle sur le noyau benzofurannique permet d'accéder à de nouveaux hétérocycles : 13 H-naphto (2'.1'-4.5) cyclohepta (1.2-*f*) benzofuranne; 11 H-benzo (4.5) cyclohepta (1.2-*f*) benzofuranne; benzo (4.5) cyclohepta (1.2.3-*i, j*) furo (2.3-*f*) phtalazine; benzo (4.5) cyclohepta (1.2.3-*i, j*) triazolo (1.2-*c*) furo (2.3-*f*) phtalazine; benzo (4.5) cyclohepta (1.2.3-*i, j*) tétrazolo (1.5-*c*) furo (2.3-*f*) phtalazine; 3 H-benzo (6'.7') cyclohepta (1'.2'.3'-*c*.5) benzofuro (6.7-*d*)-*o*-oxazine.

Cycloadducts of 2-*acetonyl* 5-*arylalkyl furans with methyl acetylenedicarboxylate were converted into benzofuran diesters by the action of boron trifluoride-ether complex. The arylalkyl group on the benzofuran ring allows one to obtain the following new heterocycles:* 13 *H-naphto* (2',1'-4,5) *cyclohepta* (1,2-*f*) *benzofuran;* 11 *H-benzo* (4,5) *cyclohepta* (1,2-*f*) *benzofuran; Benzo* (4,5) *cyclohepta* (1,2,3-*i, j*) *furo* (2,3-*f*) *phtalazine; Benzo* (4,5) *cyclohepta* (1,2,3-*i, j*) *triazolo* (1,2-*c*) *furo* (2,3-*f*) *phtalazine; Benzo* (4,5) *cyclohepta* (1,2,3-*i, j*) *tetrazolo* (1,5-*c*) *furo* (2,3-*f*) *phtalazine;* 3 *H-benzo* (6',7') *cyclohepta* (1',2',3'-*c*, 5) *benzofuro* (6,7-*d*)-*o-oxazine.*

Dans une récente Note [1], nous avons invoqué la formation d'un intermédiaire benzofurannique non isolé **2** pour expliquer l'obtention de dérivés de l'anthra (2.3-*b*) furanne **3** lorsque le produit de cycloaddition **1** est traité par l'acide sulfurique.

CH_2COCH_3 ; CH_3O_2C ; CH_3O_2C ; $CH_2C_6H_5$ — H_2SO_4 → CH_3O_2C, CO_2CH_3, CH_3, $C_6H_5CH_2$ → O, CO_2R, CH_3

1 **2** **3**

Les dicarboxy-6.7 benzofurannes et les anhydrides correspondants ne sont pas signalés, à notre connaissance [2]. Notre propos est de les préparer selon une nouvelle méthode d'élaboration du noyau benzofurannique; la présence d'une chaîne arylalkyle pourrait permettre l'accès à de nouveaux hétérocycles.

En solution dans le chlorure de méthylène, les produits de cycloaddition **4** sont traités par le complexe trifluorure de bore-éther; après hydrolyse on obtient les diesters benzofuranniques **5** [$R'=C_6H_5(CH_2)_2$, α $C_{10}H_7(CH_2)_2$] ou les anhydrides d'acides **7**

$$[R'=C_6H_5CH_2,\ C_6H_5CH(C_2H_5)CH_2,\ C_2H_5,\ (C_6H_5CH_2)_2CH].$$

Les rendements en anhydrides et diesters varient entre 40 et 50 %. Les diacides **6** préparés par saponification conduisent aux anhydrides **7** par chauffage dans l'anhydride acétique. Le mécanisme de cette synthèse du noyau benzofurannique repose sur la migration préférentielle du groupement acétonyle au cours de l'aromatisation acidocatalysée des composés **4** [1]. L'isolement de ces dérivés benzofuranniques renforce l'hypothèse avancée dans les travaux précédents.

Les anhydrides d'acides **7** constituent d'excellents intermédiaires de synthèse. Ainsi, lorsque R' correspond au groupement α-naphtyléthyle, la cyclisation par le chlorure d'aluminium dans le *s*-tétrachloroéthane donne le cétoacide **8**; par décarboxylation en présence de cuivre dans la quinoléine, on isole la cétone **9**. Dans les mêmes conditions sont obtenus les composés **10** et **11** en partant du dérivé phénéthylique **7** ($R'=C_6H_5CH_2CH_2$). Traité

successivement par KBH_4 et HCl, le cétoacide **10** donne la lactone **12**; les dérivés **13** et **14** résultent de l'action de l'hydroxylamine et de l'hydrazine. La diazinone **14** conduit au composé chloré **15** facilement transformé en hydrazine **16**; celle-ci fournit les dérivés hexacycliques **17** et **18** sous l'action de l'orthoformiate d'éthyle ou de l'acide nitreux.

Le tableau suivant résume les constantes des anhydrides **7**.

R′	Formule brute	Solvant de cristallisation	F (°C)
C_2H_5	$C_{13}H_{10}O_4$	Cl_4C	140
$C_6H_5CH_2$	$C_{18}H_{12}O_4$	Benzène	150
$C_6H_5CH_2CH_2$	$C_{19}H_{14}O_4$	»	155
$(C_6H_5CH_2)_2CH$	$C_{26}H_{20}O_4$	»	163
$C_6H_5CH(C_2H_5)CH_2$	$C_{21}H_{18}O_4$	Cl_4C	102
$C_{10}H_7CH_2CH_2$	$C_{23}H_{16}O_4$	Toluène	215

Méthyl-2 phénéthyl-5 dicarbométhoxy-6.7 benzofuranne **5**.

($R'=C_6H_5CH_2CH_2$) $C_{21}H_{20}O_5$. F(Cl_4C) 125°.

Spectre infrarouge [3] ν_{CO} 1 715 et 1 720 cm^{-1}. Spectre RMN [4] : CH_3 2,45 s; CH_2CH_2 2,95 s; CH_3O 3,95 s; H_3 6,78 s; H_4 7,30 s; C_6H_5 7,20 s.

Méthyl-2 naphtyléthyl-5 dicarbométhoxy-6.7 benzofuranne **5**.

($R'=\alpha\ C_{10}H_7CH_2CH_2$) $C_{25}H_{22}O_5$. F (Cl_4C) 130°.

Spectre infrarouge ν_{CO} 1 717 et 1 710 cm^{-1}. Spectre RMN $H_{naphtyl}$ et H_4 8,20 à 7,10 m; H_3 6,66 s; CH_3O 3,90 et 3,93 s; CH_2CH_2 3,20 m; CH_3 2,45 s.

Méthyl-2 dicarboxy-6.7 phénéthyl-5 benzofuranne **6**. — ($R'=C_6H_5CH_2CH_2$) $C_{18}H_{16}O_5$. F (éthanol) 185-190°. Spectre infrarouge ν_{OH} 3 500 à 2 200 cm^{-1}, ν_{CO} 1 700 et 1 680 cm^{-1}.

Méthyl-2 dicarboxy-6.7 α naphtyléthyl-5 benzofuranne **6**. — ($R'=\alpha\ C_{10}H_7CH_2CH_2$) $C_{23}H_{18}O_5$. F(CH_3CO_2H) 210-212. Spectre infrarouge ν_{OH} 3 500 à 2 250 cm^{-1}; ν_{CO} 1 700 et 1 690 cm^{-1}.

Méthyl-2 dihydro-5.6 one-13 carboxy-14 13 H-naphto (2′.1′-4.5) cyclohepta (1.2-f) benzofuranne **8**. — $C_{23}H_{16}O_4$. F(CH_3CO_2H) 258°. Spectre infrarouge ν_{OH} 3 200 à 2 300 cm^{-1}; ν_{CO} 1 685 et 1 660 cm^{-1}.

Méthyl-2 dihydro-5.6 one-13 13 H-naphto (2′.1′-4.5) cyclohepta (1.2-f) benzofuranne **9**. — $C_{22}H_{16}O_2$. F(Cl_4C) 172°. Spectre infrarouge ν_{CO} 1 655 cm^{-1}. Spectre RMN $H_{4,7,8,9,10,11,12,14}$ 8,7 à 7,4; H_3 6,54 s; CH_2CH_2 3,60 m; CH_3 2,55 s.

Dihydro-5.6 one-11 carboxy-12 11 H-benzo (4.5) cyclohepta (1.2-f) benzofuranne **10**. — $C_{19}H_{14}O_4$. F(CH_3CO_2H) 278°. Spectre infrarouge ν_{OH} 3 200 à 2 200 cm^{-1}; ν_{CO} 1 685 et 1 668 cm^{-1}.

Dihydro-5.6 one-11 11 H-benzo (4.5) cyclohepta (1.2-f) benzofuranne **11**. — $C_{18}H_{14}O_2$. F (éther) 96°. Spectre infrarouge ν_{CO} 1 653 cm^{-1}. Spectre RMN $H_{10,11}$ 8,10 m; $H_{4,7,8,9}$ 7,6 à 7 m; H_3 6,33 s; CH_2CH_2 3,20 s; CH_3 2,40 s.

Dihydro-5.6 hydroxy-11 carboxy-12 11 H-benzo (4.5) cyclohepta (1.2-f) benzofuranne lactone **12**. — $C_{19}H_{14}O_3$. F(benzène) 193°. Spectre infrarouge ν_{CO} 1 775 cm^{-1}. Spectre RMN $H_{4,7,8,9,10}$ 7,70 à 7,10 m; $H_{3,11}$ 6,85 s; CH_2CH_2 3,25 m; CH_3 2,5 s.

Méthyl-5 one-3 dihydro-8.9 3 H-benzo (6′.7′) cyclohepta (1′.2′.3′-c, 5) benzofuro (6.7-d)-o-oxazine **13**. — $C_{19}H_{13}O_4$. F(benzène) 188°. Spectre infrarouge ν_{CO} 1 755 cm^{-1}.

Méthyl-5 tétrahydro-2.3.8.9 benzo (4.5) cyclohepta (1.2.3-i, j) furo (2.3-f) phtalazinone-3 **14**. — $C_{19}H_{14}N_2O_2$. F(propanol) 268°. Spectre infrarouge ν_{HN} 3 240 cm^{-1}; ν_{CO} 1 665 cm^{-1}.

Chloro-3 méthyl-5 dihydro-8.9 benzo (4.5) cyclohepta (1.2.3-i, j) furo (2.3) phtalazine **15**. — $C_{19}H_{13}N_2ClO$. F(CH_2Cl_2) 170°

Hydrazino-3 *méthyl*-5 *dihydro*-8.9 *benzo* (4.5) *cyclohepta* (1.2.3-*i, j*) *furo* (2.3-*f*) *phtalazine* **16**. — $C_{19}H_{16}N_4O$. F(benzène) 115°-120°. Spectre infrarouge ν_{HN} 3 300 à 3 150 cm^{-1} et 1 630 cm^{-1}.

Méthyl-6 *dihydro*-9.10 *benzo* (4.5) *cyclohepta* (1.2.3-*i, j*) *triazolo* (1.2-*c*) *furo* (2.3-*f*) *phtalazine* **17**. — $C_{20}H_{14}N_4O$. F(propanol) 260°.

Méthyl-6 dihydro-9.10 *benzo* (4.5) *cyclohepta* (1.2.3-*i, j*) *tétrazolo* (1.5-*c*) *furo* (2.3-*f*) *phtalazine* **18**. — $C_{19}H_{13}N_5O$. F(benzène) 250°.

Les analyses élémentaires sont en accord avec les formules proposées.

(*) Remise le 22 octobre 1979.

[1] L. MAVOUNGOU GOMÈS et J. CABARÈS, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 73.

[2] P. CAGNIANT et D. CAGNIANT, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 18, Academic Press, 1975, p. 337.

[3] Spectres infrarouges enregistrés en pastilles de KBr sur appareil « Perkin Elmer n° 257 » par Mlle M. H. Hidrio, C.N.R.S.

[4] Spectres RMN ($CDCl_3$, TMS, δ) enregistrés sur appareil « Varian A 360 ».

Laboratoire de Chimie organique,
C.E.P.M., U.E.R. des Sciences médicales et pharmaceutiques,
16, *boulevard Daviers,* 49000 *Angers.*

CONTENTS

VOLUME 289 — SECTION C

No. 13 — SESSION OF NOVEMBER 19th 1979

Catalysis

The reducing power of polyamide-66 and of platinum or palladium catalysts supported on this polymer, was determined by adsorption of tetracyanoethylene (TCNE), using EPR spectroscopy. Results obtained showed that the metal (platinum or palladium) is preferentially deposited on reducing centers of the polyamide support, corroborating the hypothesis of the existence of a partial electron transfer, from the organic support towards the metal, previously evidenced by an infrared study.

Analytical Chemistry

This paper deals with the special properties of the chromatographic method which uses organic film adsorbed on the surface of certain silicas.

For a fluorescent element associated with a given matrix, it is possible to define a monochromatic radiation strictly equivalent to the polychromatic spectral distribution of the beam. The fact that this wavelength systematically decreases with increasing fluorescent element concentration is established by using Schwartz's inequality relative to integral calculus.

Inorganic Chemistry

Partial construction of the phase diagram of the Sn-F system by DTA in the region $Sn\text{-}SnF_2$. The stannous fluoride shows a peritectic decomposition at 210°C. Construction of the phase diagram of the system $SnI_2\text{-}SnF_2$ by DTA and X-ray diffraction. There are four fluoroiodides ($SnIF$, $Sn_5I_4F_6$, Sn_2IF_3 and Sn_3IF_5) which have peritectic decompositions at 285, 273, 239 and 246°C. Sn_3IF_5, monoclinic $P2_1/n$, is isotypic with Sn_3BrF_5.

COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLE DES ARTICLES

TOME 289 — N° 13 — SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

Séance du **19** novembre **1979**

PARTIE SCIENTIFIQUE

COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLE DES ARTICLES

TOME 289 — N° 13 — SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

Séance du 19 novembre 1979

AUTEURS

CATALYSE. — *Mise en évidence, par résonance paramagnétique électronique, d'une interaction métal-support pour des catalyseurs au platine ou au palladium déposés sur le polyamide*-66. Note (*) de **Can Hoang-Van, Claude Michel** et **Stanislas Jean Teichner,** présentée par Georges Champetier.

Le pouvoir réducteur du polyamide-66 et des catalyseurs au platine ou au palladium déposés sur ce polymère a été évalué au moyen de l'adsorption du tétracyanoéthylène (TCNE) suivie par la spectroscopie RPE. Les résultats obtenus montrent que le métal (platine ou palladium) est préférentiellement déposé sur des sites réducteurs du support organique, ce qui renforce l'hypothèse de l'existence d'un transfert électronique partiel, depuis le polymère vers le métal, mis en évidence antérieurement par spectroscopie infrarouge.

The reducing power of polyamide-66 and of platinum of palladium catalysts supported on this polymer, was determined by adsorption of tetracyanoethylene (TCNE), using EPR spectroscopy. Results obtained showed that the metal (platinum of palladium) is preferentially deposited on reducing centers of the polyamide support, corroborating the hypothesis of the existence of a partial electron transfer, from the organic support towards the metal, previously by an infrared study.

Bien que le rôle essentiel d'un support soit d'augmenter l'état de division du métal déposé et de le stabiliser vis-à-vis des traitements thermiques, une interaction entre le métal et le support peut être observée, en particulier lorsque le métal est déposé sous forme de très petits critallites [1]. Cet effet de contact métal-support se traduit, dans le cas des catalyseurs à base de platine, palladium ou rhodium déposés sur polyamides, par une modification profonde de l'activité catalytique et de la sélectivité de ces métaux ([2]-[5]). Des résultats obtenus par microscopie électronique, spectroscopies infrarouge, ultraviolette-visible et ESCA [5], ont montré que le métal est déposé sur le support organique sous forme de petits cristallites de l'ordre de 30 Å, dont les atomes métalliques superficiels possèdent une forte densité électronique résultant probablement d'un transfert électronique partiel du polyamide (donneur d'électrons) vers le métal.

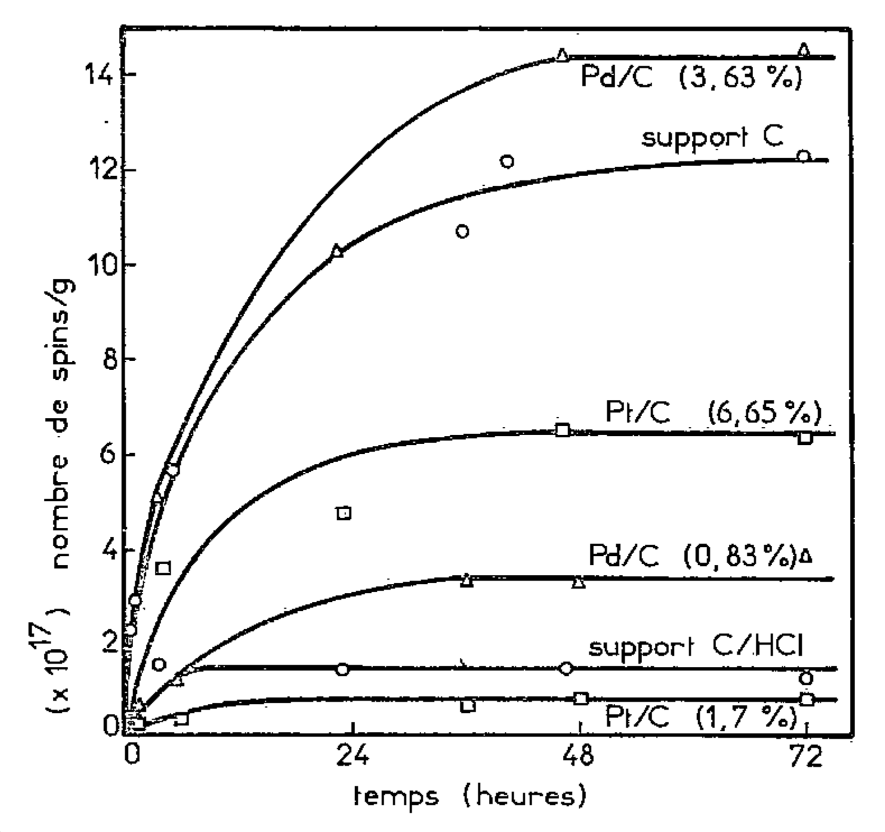
Dans le but de vérifier cette hypothèse, nous avons examiné, au moyen de l'adsorption du tétracyanoéthylène (TCNE) suivie par RPE, le pouvoir réducteur de deux variétés de polyamide-66 et de certains catalyseurs à base de platine ou de palladium déposés sur ce polymère.

Les deux échantillons de polyamide-66 (Nylon-66) utilisés présentent des textures très différentes. Le premier appelé support « A » est constitué de grains non poreux dont le diamètre est compris entre 0,1 et 0,2 mm et possède une très faible surface spécifique (0,13 $m^2.g^{-1}$). Le deuxième échantillon, support « C », obtenu par précipitation par la soude d'une solution à 10 % de polyamide « A » dans l'acide sulfurique, se présente sous forme de pulpe dotée d'une grande surface spécifique (12 $m^2.g^{-1}$). Les catalyseurs ont été préparés par imprégnation des supports par une solution aqueuse de sel métallique (H_2PtCl_6, K_2PdCl_6 ou K_2PdCl_4) portée à l'ébullition ([3], [5]). Après filtration, lavage et séchage à 120°C, les solides obtenus sont réduits sous courant d'hydrogène à 160°C pendant 1 h ([3], [5]). Ce même traitement de réduction a été appliqué aux supports « A » et « C » non imprégnés par le sel métallique avant leur examen en RPE.

Les spectres RPE des radicaux $TCNE^-$ formés à la surface des solides (aux dépens de leurs centres réducteurs), ont été enregistrés, à la température ambiante, à l'aide d'un spectromètre « Varian E3 » fonctionnant à 9 300 MHz, selon une procédure déjà décrite [6].

La figure indique l'évolution, avec le temps, du signal RPE des radicaux $TCNE^-$ formés au contact du support « C » et de quatre catalyseurs au platine ou au palladium déposés sur ce support.

Pour le support « A », le signal RPE est à peine détectable et mal résolu. Néanmoins, il est possible d'estimer à environ 10^{15} le nombre de spins formés par gramme de solide (résultat non représenté sur la figure). Pour le support « C », les signaux RPE sont bien



Évolution du signal RPE de $TCNE^-$ avec le temps.

résolus et 1 g de ce support conduit à la formation de $1{,}2.10^{18}$ spins (valeur prise au palier de la figure). Le traitement du support « C » par l'acide chlorhydrique 1 M à 100°C pendant 30 mn [conditions identiques à celles de l'imprégnation par un sel métallique ([3], [5])] conduit à une diminution importante ($\sim 10^{18}$/g) du nombre de sites réducteurs (*fig.*), celui-ci restant néanmoins bien supérieur à celui observé pour le support « A » non traité par l'acide chlorhydrique. Ces résultats confirment les conclusions tirées à partir d'une étude par spectroscopie ultraviolette-visible des catalyseurs au platine ou au palladium déposés sur polyamides [5]. En effet, sur le support « C », les sels métalliques sont déjà réduits à l'état de métal (platine ou palladium) dès l'issue de la préparation (avant le traitement par l'hydrogène), alors que sur le support « A », beaucoup moins réducteur que le support « C », on détecte encore les bandes d'absorption ultraviolette-visible caractéristiques des ions $PtCl_4^=$ ou $PdCl_4^=$ [5].

Le tableau I indique les nombres des spins ainsi que ceux des groupements amide, rapportés à 1 m² de surface, les derniers étant calculés à partir des paramètres cristallographiques du Nylon-66 [7].

Ce tableau montre que le pouvoir réducteur du «Nylon», que traduit le nombre de spins mesuré, ne dépend pas uniquement de la densité superficielle des groupements amide qui est la même pour les deux supports (colonne 3), mais aussi de la texture de ces

derniers. En effet, le support « C », de texture développée (12 $m^2.g^{-1}$), présente un nombre de spins, rapporté à 1 m^2, environ dix fois plus élevé que celui enregistré pour le support « A » de surface spécifique plus faible (0,13 $m^2.g^{-1}$) (colonne 4).

TABLEAU I

Support	Surface ($m^2.g^{-1}$)	Nombre de groupements amide (m^{-2})	Nombre de spins (m^{-2})
« A ».......	0,13	2,4-7,6.10^{18}	~ 8.10^{15}
« C ».......	12	2,4-7,6.10^{18}	10^{17}

Pour les quatre catalyseurs métal-polyamide étudiés, les résultats correspondants sont résumés dans le tableau II. A titre de comparaison les nombres de spins obtenus pour le support « C » non traité ou traité par HCl y figurent également. Il faut noter que les métaux divisés mais non supportés (noirs de platine ou de palladium) ne donnent dans les mêmes conditions d'étude aucun signal avec le TCNE. Par ailleurs, la formation des ions $TCNE^-$ au contact d'un métal supporté n'est pas spécifique au support polyamide car elle a également été mise en évidence dans le cas des catalyseurs palladium-silice [8] et palladium-zéolithes [9].

TABLEAU II

Catalyseur	Pt/C	Pt/C	Pd/C	Pd/C
% Métal............................	1,7	6,65	0,83	3,63
Nombre de spins/g de catalyseur (10^{17})..	0,8	6,5	3,2	14,5
Nombre de spins/m^2 de support (10^{16})..	0,7	5,4	2,7	12

Nombre de spins/g de « C » non traité : 1,2.10^{18}.
Nombre de spins/g de « C » traité par HCl : 1,3.10^{17}.

Il ressort de ce tableau et de la figure que dans la limite de la précision des mesures RPE de la concentration des radicaux $TCNE^-$ adsorbés, le nombre de spins des catalyseurs est compris entre ceux obtenus pour le support « C » non traité (environ 10^{18} spins/g) et traité par HCl (environ 10^{17} spins/g). De plus, pour un métal donné (platine ou palladium), le nombre de spins est d'autant plus important que la teneur en métal du catalyseur est plus élevée (*fig.*, tableau II). Ces résultats montrent qu'au cours de l'imprégnation du support « C » par une solution acide de sel métallique (H_2PtCl_6, K_2PdCl_6 ou K_2PdCl_4), une partie des sites réducteurs du support est détruite par les ions H^+, l'autre partie étant stabilisée par le dépôt du métal. Par ailleurs, il a été montré qu'une relation qualitative existait entre l'activité catalytique, dans l'hydrogénation partielle du benzène à 160°C, et le nombre de sites réducteurs stabilisés par le dépôt du métal. Plus ce nombre est grand, plus le catalyseur est actif [5]. Ainsi, le métal (platine ou palladium) ne se dépose pas au hasard sur le polyamide support mais préférentiellement au voisinage ou sur des sites réducteurs du polymère.

Enfin, un calcul simple permet d'associer à chaque cristallite de métal déposé un certain nombre de centres réducteurs superficiels que traduit le nombre de spins stabilisés, en admettant l'hypothèse d'une monodispersion du métal sous forme de cube de 30 Å de

côté [5]. Pour les trois catalyseurs, à l'exception de celui à 1,7 % de Pt (voir *fig.*), ce nombre est compris entre 5 et 12. Par ailleurs, la surface du polyamide occupée par une face de ce cube contient environ 50 groupements amide. Or, il faut environ 25 à 75 groupements amide superficiels pour un spin (*voir* tableau I) dans le cas du support « C » utilisé pour le dépôt du métal (tableau II). Il en résulte que chaque cristallite de platine ou de palladium occupe une surface du polyamide plus grande que celle correspondant à l'aire d'une seule face d'un cube de 30 Å. Ce résultat, ainsi que l'examen au microscope électronique des catalyseurs étudiés [5], montrent que, sur un support flexible et de texture très lâche comme le Nylon « C », l'interface métal-support est très importante.

L'ensemble des résultats résumés dans cette Note renforce l'hypothèse d'un transfert électronique partiel du support organique vers le métal ([2], [5]). Cette interaction de nature électronique entre le métal et le support polymérique est très probablement à l'origine des propriétés catalytiques particulières des catalyseurs à base de métaux nobles déposés sur supports organiques ([2]-[5]).

(*) Remise le 22 octobre 1979.

[1] M. Boudart, *Adv. Catal.*, 20, 1969, p. 153.

[2] J. R. Bernard, C. Hoang-Van et S. J. Teichner, *J. Chim. Phys.*, 74, 1977, p. 475.

[3] C. Michel, C. Hoang-Van et S. J. Teichner, *J. Chim. Phys.*, 75, 1978, p. 819.

[4] G. Tournier, *Thèse*, Lyon, 1979, n° 851.

[5] C. Michél, *Thèse*, Lyon, 1977, n° 77-28; C. Michel, C. Hoang-Van et F. Bozon-Verduraz, *Nouv. J. Chim.*, 2, 1978, p. 575.

[6] C. Hoang-Van, A. Ghorbel et S. J. Teichner, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 437.

[7] C. W. Bunn et E. V. Garner, *Proc. Roy. Soc.*, 189 A, 1947, p. 39.

[8] R. Gomez, *Thèse*, Lyon, 1972, n° 116.

[9] L. Turkevich, F. Nozaki et D. Stamires, *Proc. 3rd Int. Congr. Catal.*, Amsterdam 1964, North Holland Pub., 1965, p. 586.

Laboratoire de Catalyse appliquée et Cinétique hétérogène de l'Université Claude-Bernard (Lyon-I) associé au C.N.R.S. (L.A. n° 231),
43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69622 Villeurbanne Cedex.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Chromatographie sur film organique. Mise en évidence d'un nouveau mécanisme de chromatographie en phase gazeuse.* Note (*) de **Martine Potin-Gautier, Jean Bonastre** et **Philippe Grenier,** présentée par Gaston Charlot.

Dans cette Note nous mettons en évidence les particularités originales de la chromatographie sur films organiques adsorbés à la surface de certaines silices.

This paper deals with the special properties of the chromatographic method which uses organic film adsorbed on the surface of certain silicas.

I. MISE EN ÉVIDENCE DES PHÉNOMÈNES D'ADSORPTION. — La formation d'un film adsorbé à la surface d'un solide se traduit par un retard à la fusion normale ([1], [2]). Ce phénomène peut être constaté par plusieurs techniques.

A. La chromatographie en phase gazeuse permet de connaître le point de fusion d'un solide par examen de la discontinuité de la courbe reliant le volume de rétention à la température, discontinuité explicable par le remplacement des mécanismes d'adsorption de la chromatographie gaz-solide par ceux de la solubilisation de la chromatographie gaz-liquide.

B. La microcalorimétrie Calvet [3] autorise, à partir des relevés thermographiques, des connaissances extrêmement précises sur :

(1) l'écart à la fusion normale;

(2) l'importance quantitative du film adsorbé en fonction du taux d'imprégnation [4], de la nature de la silice et des traitements thermiques et chimiques subis;

(3) la cinétique de formation du film adsorbé [4].

Par ailleurs, on peut mettre en œuvre des techniques plus conventionnelles type B.E.T. Nous avons personnellement [5] mis au point une technique de détermination dynamique des isothermes d'adsorption à partir de travaux de Glueckauf et Kiselev ([6], [7]). Le traitement numérique des résultats conduit à la détermination du taux de recouvrement correspondant à un film monomoléculaire continu. Le grand intérêt de cette méthode est, outre sa rapidité, de permettre de traiter tous les composés qu'ils soient liquides ou solides.

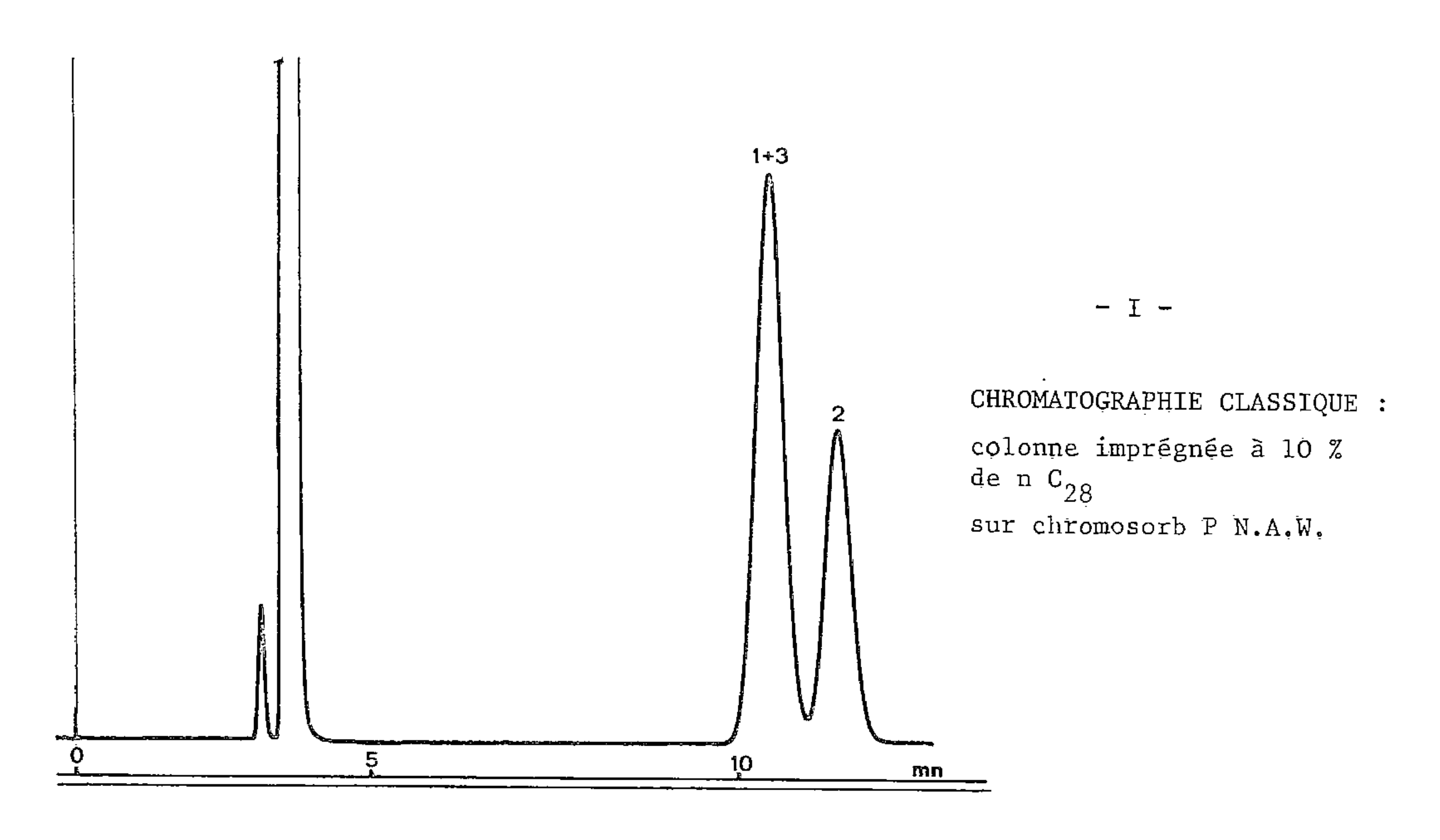
II. RÉSULTATS. — La compilation de ces résultats nous a permis de mettre au point des colonnes chromatographiques originales dont le remplissage est constitué d'un support siliceux type « Chromosorb » parfaitement enrobé d'un film organique monomoléculaire. Les principales caractéristiques de ces colonnes sont les suivantes :

1° leur efficacité est très largement supérieure à celle des colonnes classiques ($N > 2\,000$ plateaux/m), ce fait est dû à l'abaissement du terme C de l'équation de Van Deemter [8];

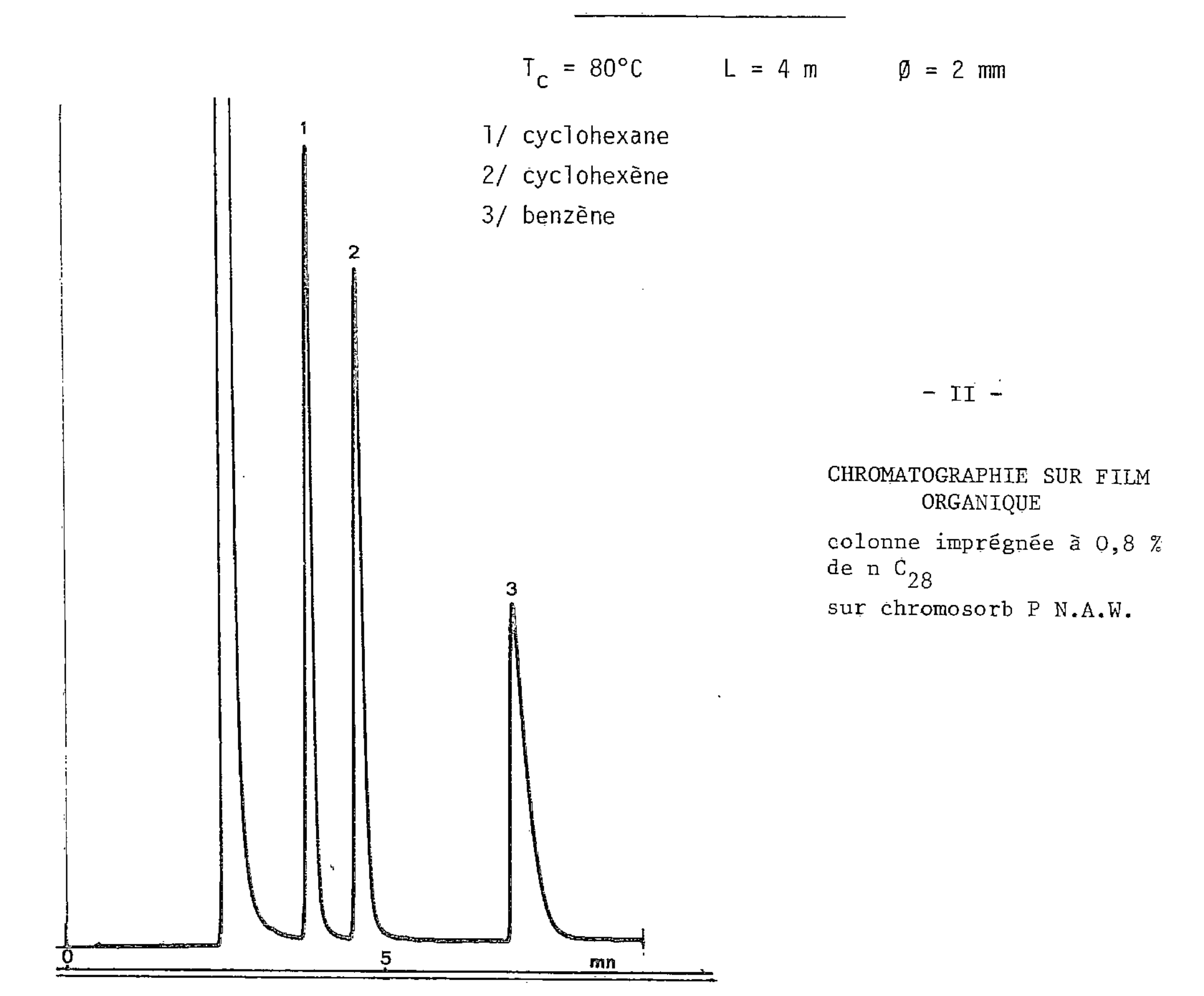
2° le temps d'analyse est considérablement réduit du fait du faible taux d'imprégnation du support en solvant ($\Pi < 1\,\%$);

3° leur sélectivité est tout à fait particulière. Dans ce point, à notre avis, réside l'originalité de ces colonnes qui paraissent mettre en œuvre un nouveau mécanisme de séparation chromatographique. Comme exemple, on considèrera les valeurs du tableau et les chromatogrammes joints.

Le type de remplissage A fait appel à la chromatographie gaz-liquide classique. En effet, pour un taux d'imprégnation à 10 % sur le «Chromosorb P» l'influence du film organique correspondant à 0,8 % est négligeable. Dans le cas des silices traitées à l'hexaméthyldisilazane (cas du «Chromosorb W» H.M.D.S.), les études d'adsorption montrent que le film ne peut se former. Les séparations et les valeurs des indices de rétention de Kovats [9] sont



CONDITIONS GENERALES



conformes à la théorie classique de la chromatographie. On notera, en particulier, sur le chromatogramme I la non-séparation, connue sur solvant apolaire [10], du cyclohexane et du benzène.

Dans le cas des remplissages type B, on observe une augmentation de la rétention de certains solutés avec l'abaissement du taux d'imprégnation du support en solvant. Ainsi, l'indice de rétention des composés aromatiques est lié à l'importance du film.

TABLEAU

Valeur des indices de rétention en fonction de l'importance du film adsorbé
(T_c = 100°C)

Type de remplissage	Indices Benzène	Indices Toluène	Types de colonne (résultats microcalorimétriques)
A :			
1 % *n* C_{28}/W H.M.D.S. (*).......	634	763	La totalité de C_{28} est liquide
10 % *n* C_{28}/P N.A.W. (*).........	661	771	
B :			
1 % *n* C_{28}/W A.W. (*)...........	700	816	Film 0,5 % Liquide 0,5 %
1 % *n* C_{28}/P N.A.W. (*)..........	715	832	Film 0,75 % Liquide 0,25 %
C			
0,5 % *n* C_{28}/W N.A.W. (*).......	747	869	Totalité du *n* C_{28} sous forme de film adsorbé
0,8 % *n* C_{28}/P N.A.W. (*).......	744	865	
1 % *n* C_{28}/Firebrick (*)..........	756	–	
Littérature [10] : 10 % squalane/P N.A.W. (*).....................	645	754	

(*) « Chromosorb P » : H.M.D.S., Hexaméthyldisilazane; N.A.W., Non Acid Washed; A.W., Acid Washed.

Sur les remplissages type C où seul le film adsorbé existe, les indices de rétention de divers solutés sont très supérieurs à ceux obtenus précédemment. Par exemple, l'indice de rétention du benzène est augmenté de plus de cent unités. *Par contre, cet indice est indépendant de la nature du support. Ce fait, associé à la valeur élevée de l'efficacité, démontre l'absence totale d'une adsorption parasite sur le support.*

Le chromatogramme II illustre ce propos. On notera la parfaite séparation du cyclohexane et du benzène dont le pic est élué bien après celui du cyclohexène.

III. CONCLUSION. — Le comportement des colonnes à film organique a été vérifié pour plusieurs familles chimiques. Les alcanes, cyclanes et dérivés aliphatiques chlorés sont chromatographiés selon le mécanisme de solubilisation classique. Leur valeur de rétention est indépendante du taux d'imprégnation et conforme à la théorie.

Les aromatiques, éthers, cétones, alcools s'adsorbent, par contre, à la surface du film. Leur rétention augmente avec l'abaissement du taux d'imprégnation du support en solvant et atteint un maximum pour un film continu.

(*) Remise le 22 octobre 1979.

[1] (*a*) J. SERPINET et J. ROBIN, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1765; (*b*) J. SERPINET, *Thèse d'État*, Lyon, 1974.

[2] J. SERPINET, C. DANEYROLLE, M. TROCCAZ et C. EYRAUD, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1290.

[3] CALVET-PRAT, *Récents progrès en microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1956.

[4] P. POTIN, *Thèse de 3*e *cycle*, Pau, 1974.

[5] M. GAUTIER, *Thèse de 3*e *cycle*, Pau, 1972.

[6] E. GLUECKAUF, *Disc. Faraday Soc.*, 62, 1949, p. 1583.

[7] A. V. KISELEV et YA I. YASHIN, *Chromatographie gaz-solide*, Masson, Paris, IV, 1969.

[8] J. BONASTRE, M. GAUTIER et P. GRENIER, Rapport de synthèse final, contrat D.R.M.E. n° 74640.

[9] E. KOVATS, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, p. 1915.

[10] *Handbook of Chromatography*, Chem. Rubber C.O. Cleveland, 1972, I.

Institut universitaire de Recherche scientifique, avenue Philippon, 64000 *Pau*.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Analyse par fluorescence X. Application de l'inégalité de Schwartz à l'étude du sens de déplacement de la longueur d'onde dite équivalente.* Note (*) de **Rémi Dejean de la Batie, Renaud Vie le Sage** et **Robert Tertian,** présentée par Jean Wyart.

Pour un élément fluorescent associé à une matrice donnée, il est possible de définir une radiation monochromatique équivalente au spectre primaire polychromatique du tube. Lorsque la concentration de l'élément fluorescent croît, cette longueur d'onde diminue progressivement. Ce fait est démontré rigoureusement par application de l'inégalité de Schwartz relative au calcul intégral.

For a fluorescent element associated with a given matrix, it is possible to define a monochromatic radiation strictly equivalent to the polychromatic spectral distribution of the beam. The fact that this wavelength systematically decreases with increasing fluorescent element concentration is established by using Schwartz's inequality relative to integral calculus.

Pour un élément fluorescent associé à une matrice donnée, la radiation monochromatique *équivalente* au spectre primaire polychromatique d'un tube à rayons X voit sa longueur d'onde diminuer progressivement lorsque la concentration de l'élément fluorescent croît. Ce fait, confirmé par l'expérience, est ici démontré rigoureusement par application de l'inégalité de Schwartz relative au calcul intégral.

1. Position du problème. Définition d'une longueur d'onde équivalente. — Le problème examiné concerne l'analyse quantitative par spectrométrie de fluorescence X et plus particulièrement la définition des coefficients d'influence. S'agissant des effets d'absorption mutuelle, le coefficient d'influence de j, élément interférent, sur i, élément fluorescent, est défini par

$$(1) \qquad K_{ij}=\frac{\mu_{j,\lambda}+A\mu_{j,\lambda_i}}{\mu_{i,\lambda}+A\mu_{i,\lambda_i}}$$

(où λ, longueur d'onde de la radiation primaire excitatrice; λ_i, longueur d'onde de la radiation de fluorescence; $\mu_{i,\lambda}$ et $\mu_{j,\lambda}$, μ_{i,λ_i} et μ_{j,λ_i}, les coefficients d'absorption massiques des éléments i et j pour ces deux longueurs d'onde; A, un facteur géométrique) et représente donc une constante dans l'hypothèse d'un rayonnement primaire monochromatique où λ est fixé. Il n'en va plus de même avec l'emploi des rayonnements polychromatiques émis par les tubes usuels, auquel cas on constate que la longueur d'onde apparente λ non seulement dépend de la distribution spectrale incidente mais varie de plus avec la composition du spécimen. Il s'ensuit une variation des coefficients d'influence avec la composition qui complique singulièrement les déterminations quantitatives. Cette difficulté est néanmoins maîtrisée, en ce qui regarde les effets d'absorption, grâce à la notion de longueur d'onde dite *équivalente* ([1]-[3]) issue de la théorie des moyennes et dont nous rappelons la définition.

Pour un élément fluorescent i associé dans un spécimen s à un absorbant j, l'intensité théorique de fluorescence est donnée par l'expression

$$(2) \qquad I_{i,s}=Qc_i\int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,i}}\frac{\mu_{i,\lambda}I_\lambda}{\mu_{s,\lambda}+A\mu_{s,\lambda_i}}d\lambda,$$

(où Q, une constante de proportionnalité; c_i, concentration relative de i; λ, longueur d'onde courante de la distribution; I_λ, intensité correspondante; $\mu_{s,\lambda}$ et μ_{s,λ_i}, coefficients d'absorption massiques du spécimen pour λ et λ_i; λ_0, limite du spectre du côté des courtes

longueurs d'onde; $\lambda_{abs,\,i}$, longueur d'onde de la discontinuité d'absorption correspondant à l'émission de λ_i). On en déduit pour l'intensité due à l'élément pur ($c_i=1$) :

(3) $$I_{i,\,1}=Q\int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,\,i}} \frac{\mu_{i,\,\lambda} I_\lambda}{\mu_{i,\,\lambda}+A\mu_{i,\,\lambda_i}}\,d\lambda,$$

d'où en posant

(4) $$g(\lambda)=\frac{\mu_{i,\,\lambda}+A\mu_{i,\,\lambda_i}}{\mu_{s,\,\lambda}+A\mu_{s,\,\lambda_i}}$$

et en appliquant le théorème de la moyenne à l'intensité *relative* $R_i=I_{i,\,s}/I_{i,\,1}$ l'expression

(5) $$R_i=c_i\,g(\lambda_e)$$

définissant la longueur d'onde équivalente λ_e comme la bande monochromatique pour laquelle le rapport des intensités élémentaires (spécimen/élément pur) [rapport constamment égal à $c_i\,g(\lambda)$], *coïncide* avec le rapport R_i des intensités intégrées ou expérimentales. Comme on peut montrer de plus ([2], [3]) que $g(\lambda)$ est une fonction monotone et systématiquement croissante de λ, il ressort que λ_e est *unique* pour une composition donnée c_i, $c_j=1-c_i$.

Enfin la valeur numérique de λ_e peut être établie, pour un spectre primaire I_λ donné, en explorant la distribution des intensités élémentaires de fluorescence et recherchant la coïncidence mentionnée. Ce travail a été fait ([2], [3]) pour plusieurs distributions théoriques ou mieux expérimentales [4], notamment celles correspondant aux anticathodes de tungstène, molybdène et chrome, et a montré que dans tous les cas la longueur d'onde équivalente *décroît* régulièrement pour une concentration croissante c_i de l'élément fluorescent et cela quel que soit l'élément opposé j, c'est-à-dire fortement ou faiblement absorbant. Cette propriété, parfaitement corroborée par le comportement pratique des coefficients d'influence, reçoit ici une démonstration théorique faisant appel à l'inégalité de Schwartz.

2. Déplacement de la longueur d'onde équivalente avec la composition. — En posant $c_i=x$ et

(6) $$f(\lambda)=\frac{\mu_{i,\,\lambda} I_\lambda}{\mu_{i,\,\lambda}+A\mu_{i,\,\lambda_i}},$$

le rapprochement des équations (2) à (5) permet d'écrire :

(7) $$\int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,\,i}} g(\lambda,\,x)\,f(\lambda)\,d\lambda=g(\lambda_e,\,x)\int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,\,i}} f(\lambda)\,d\lambda$$

et pour une concentration légèrement différente, $x+dx$,

(8) $$\int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,\,i}} g(\lambda,\,x+dx)\,f(\lambda)\,d\lambda=g(\lambda_e+d\lambda_e,\,x+dx)\int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,\,i}} f(\lambda)\,d\lambda,$$

d'où en retranchant membre à membre,

(9) $$\int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,\,i}} [g(\lambda,\,x+dx)-g(\lambda,\,x)]\,f(\lambda)\,d\lambda=[g(\lambda_e+d\lambda_e,\,x+dx)-g(\lambda_e,\,x)]\int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,\,i}} f(\lambda)\,d\lambda,$$

soit encore :

(10) $$dx\int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,\,i}} \left[\frac{\delta g(\lambda,\,x)}{\delta x}\right]_\lambda f(\lambda)\,d\lambda=\left\{\left[\frac{\delta g(\lambda_e,\,x)}{\delta\lambda}\right]_x d\lambda_e+\left[\frac{\delta g(\lambda_e,\,x)}{\delta x}\right]_{\lambda_e} dx\right\}\int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,\,i}} f(\lambda)\,d\lambda,$$

d'où on déduit :

(11)
$$\frac{d\lambda_e}{dx}=\frac{1}{[\delta g(\lambda_e, x)/\delta\lambda]_x}\frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,i}}[\delta g(\lambda, x)/\delta x]_\lambda f(\lambda)\,d\lambda}{\int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,i}} f(\lambda)\,d\lambda}-\left[\frac{\delta g(\lambda_e, x)}{\delta x}\right]_{\lambda_e}.$$

Par ailleurs, la loi d'additivité permet de mettre $g(\lambda, x)$ sous la forme

(12)
$$g(\lambda, x)=\frac{\mu_{i,\lambda}+A\mu_{i,\lambda i}}{x(\mu_{i,\lambda}+A\mu_{i,\lambda_i})+(1-x)(\mu_{j,\lambda}+A\mu_{j,\lambda_i})},$$

soit en posant :

(13)
$$g(\lambda, 0)=\frac{\mu_{i,\lambda}+A\mu_{i,\lambda_i}}{\mu_{j,\lambda}+A\mu_{j,\lambda_i}},$$

(14)
$$g(\lambda, x)=\frac{g(\lambda, 0)}{xg(\lambda, 0)+(1-x)}.$$

Il en résulte

(15)
$$\left[\frac{\delta g(\lambda, x)}{\delta x}\right]_\lambda=\frac{1}{1-x}[g(\lambda, x)-g^2(\lambda, x)]$$

et par conséquent

(16)
$$\left[\frac{\delta g(\lambda_e, x)}{\delta x}\right]_{\lambda_e}=\frac{1}{1-x}[g(\lambda_e, x)-g^2(\lambda_e, x)].$$

En portant ces expressions dans la parenthèse de l'équation (11) et tenant compte de la définition, d'après l'équation (7), de $g(\lambda_e, x)$, enfin en simplifiant et réarrangeant, on obtient comme expression finale de $d\lambda_e/dx$:

(17)
$$\frac{d\lambda_e}{dx}=\frac{1}{(1-x)[\delta g(\lambda_e, x)/\delta\lambda]_x}\times\frac{\left[\int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,i}} g(\lambda, x) f(\lambda)\,d\lambda\right]^2-\int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,i}} g^2(\lambda, x) f(\lambda)\,d\lambda\int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,i}} f(\lambda)\,d\lambda}{\left[\int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,i}} f(\lambda)\,d\lambda\right]^2}.$$

Le premier facteur étant positif, en raison de l'augmentation systématique de $g(\lambda)$ avec la longueur d'onde, et l'inégalité de Schwartz signifiant que

$$\left[\int g(\lambda, x) f(\lambda)\,d\lambda\right]^2\leqq\int g^2(\lambda, x) f(\lambda)\,d\lambda\int f(\lambda)\,d\lambda,$$

on en conclut que $d\lambda_e/dx$ est négatif, c'est-à-dire que la longueur d'onde équivalente λ_e *diminue* lorsque la concentration de l'élément fluorescent augmente.

3. CONCLUSION. — La propriété ainsi confirmée pour les mélanges binaires peut être étendue sans difficulté, grâce à la loi d'additivité ou de correspondance [5], au cas d'une matrice absorbante quelconque. Elle a pour conséquence ([2], [3], [5]) une augmentation systématique des coefficients d'influence avec la concentration de l'élément fluorescent, fait très important à connaître pour le développement des méthodes précises d'analyse quantitative.

(*) Remise le 7 mai 1979, acceptée après révision le 5 novembre 1979.

[1] R. TERTIAN, *Spectrochim. Acta*, 27 B, 1972, p. 155.
[2] R. TERTIAN et R. VIE LE SAGE, *X-Ray Spectrom.*, 5, 1976, p. 73.
[3] R. VIE LE SAGE, *Thèse*, Paris, 1976.
[4] J. V. GILFRICH et L. S. BIRKS, *Anal. Chem.*, 40, 1968, p. 1077.
[5] R. VIE LE SAGE et R. TERTIAN, *X-Ray Spectrom.*, 5, 1976, p. 149.

Laboratoire de Chimie minérale, Université Paris-VII,
2, *place Jussieu*, 75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Description partielle du système binaire étain-fluor. Étude du système formé par l'iodure et le fluorure stanneux.* Note (*) de **Françoise Thévet, Christian Dagron** et **Jean Flahaut**, transmise par Erwin-Félix Bertaut.

Construction partielle du diagramme de phases du système Sn-F par ATD dans la région Sn-SnF_2. Le fluorure stanneux présente une décomposition péritectique à 210°C. Construction du diagramme de phases du système SnI_2-SnF_2 par ATD et diffraction de rayons X. Il existe quatre fluoroiodures (SnIF, $Sn_5I_4F_6$, Sn_2IF_3 et Sn_3IF_5) qui sont à décomposition péritectique à 285, 273, 239 et 246°C. Sn_3IF_5 est monoclinique P $2_1/n$ isotype de Sn_3BrF_5.

Partial construction of the phase diagram of the Sn-F system by DTA in the region Sn-SnF_2. The stannous fluoride shows a peritectic decomposition at 210°C. Construction of the phase diagram of the system SnI_2-SnF_2 by DTA and X-ray diffraction. There are four fluoroïodides (SnIF, $Sn_5I_4F_6$, Sn_2IF_3 and Sn_3IF_5) which have peritectic decompositions at, 285, 273, 239 and 246°C. Sn_3IF_5, monoclinic $P2_1/n$, is isotypic with Sn_3BrF_5.

Après avoir décrit les systèmes formés par l'iodure et le chlorure ou le bromure stanneux ([1], [2]), le bromure et le chlorure stanneux [3], nous avons poursuivi notre étude des halogénures mixtes d'étain par celle des fluoroiodures stanneux. Avant de commencer la construction du diagramme de phases du système SnI_2-SnF_2, il était nécessaire de connaître les binaires correspondants. Nous avons déjà décrit le binaire étain-iode [4], mais nous n'avons trouvé aucune référence sur le système étain-fluor; nous avons donc entrepris sa construction.

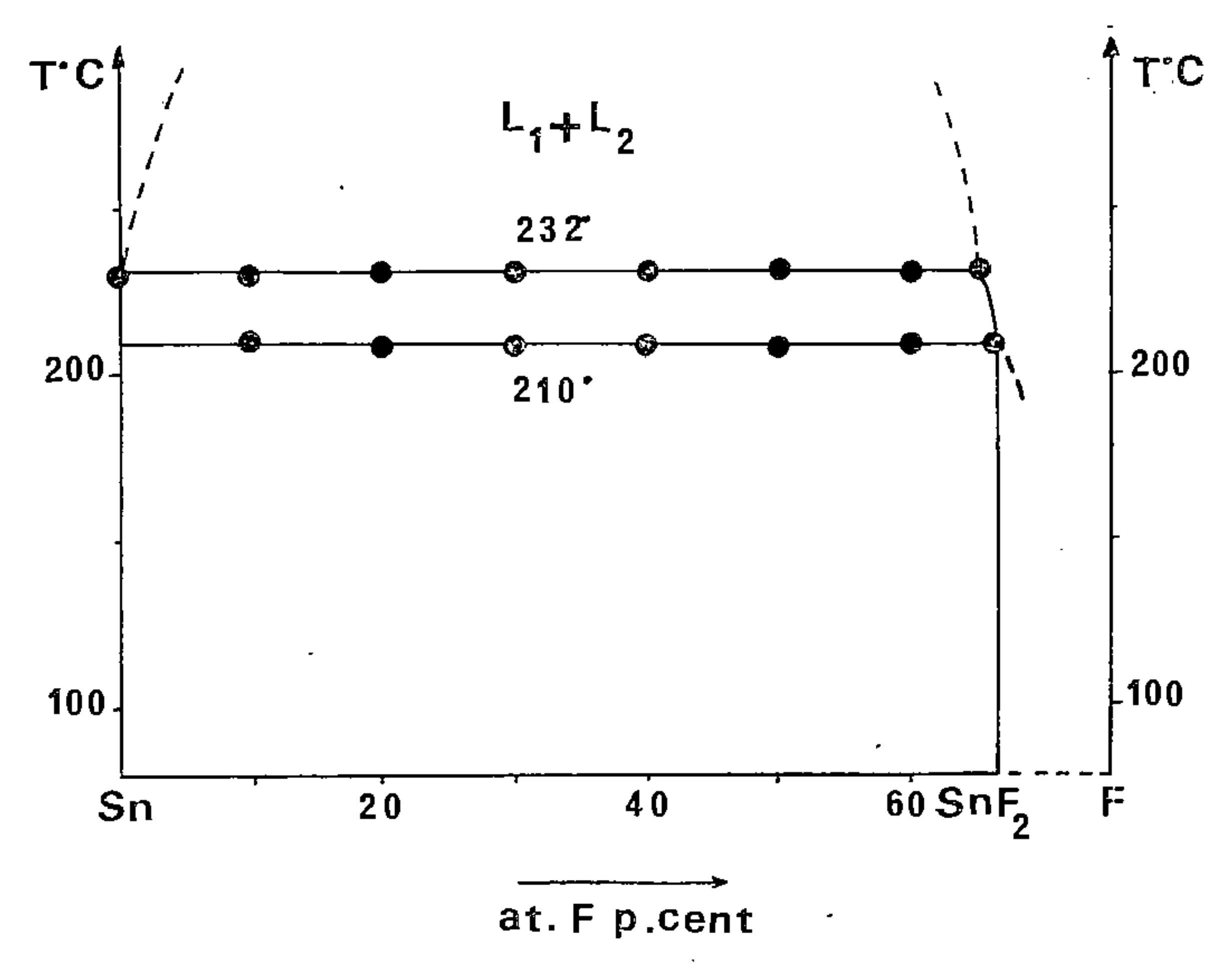


Fig. 1. — Diagramme de phases du système Sn-F.

SYSTÈME ÉTAIN-FLUOR (*fig.* 1). — Par l'analyse thermique différentielle, nous avons construit la partie du diagramme de phases compris entre l'étain et le fluorure stanneux.

Les échantillons sont préparés en mélangeant l'étain et le fluorure stanneux. Toutes les préparations sont réalisées dans des petites ampoules de silice scellées sous vide.

Le fluorure stanneux subit une décomposition péritectique à 210°C. Entre l'étain pur et une composition contenant 65 p. cent de fluor, il existe une ligne monotectique à 232°C. Au-dessus de cette ligne s'étend une zone de non-miscibilité à l'état liquide; cependant, il n'a pas été possible de déterminer le sommet de cette zone de démixtion.

Les quatre binaires étain-halogène présentent de grandes similitudes ([2, [4]) :

— les quatre halogénures stanneux sont à la limite de la congruence;

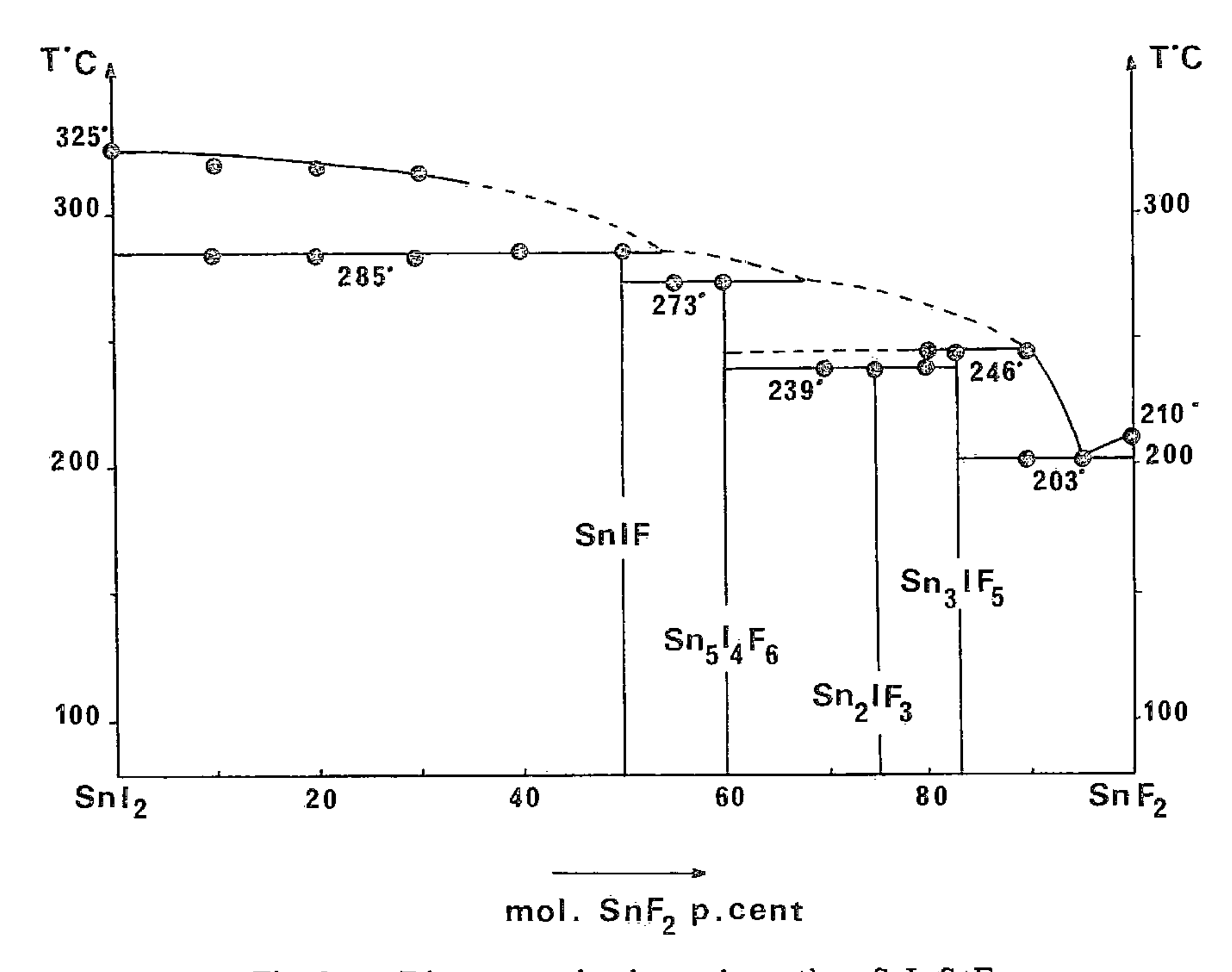


Fig. 2. — Diagramme de phases du système SnI_2-SnF_2.

— les températures de décomposition des quatre halogénures sont voisines du point de fusion de l'étain : au-dessus pour $SnCl_2$ et SnI_2, et au-dessous pour SnF_2 et $SnBr_2$;

— dans les quatre cas, il existe une zone de démixtion liquide-liquide qui entraîne une syntexie pour $SnCl_2$ et SnI_2, et une simple monotexie superposée à une décomposition péritectique pour SnF_2 et $SnBr_2$.

Système iodure-fluorure stanneux (*fig.* 2). — S. Vilminot et coll. [5] ont mis en évidence un composé auquel ils attribuent la composition Sn_2IF_3 à la suite d'une étude structurale. Ces auteurs préparent Sn_2IF_3 par l'action de l'acide iodhydrique sur une solution aqueuse chaude de fluorure stanneux.

Lors de notre étude du système SnI_2-SnF_2, nous avons mélangé les deux halogénures en des proportions variables. Les réactions ont lieu dans des ampoules de « Pyrex » scellées sous vide et chauffées vers 200°C. Nous avons ainsi mis en évidence quatre fluoroiodures :

— SnIF (jaune vif);

— $Sn_5I_4F_6$ (jaune pâle);

— Sn_2IF_3 (beige);

— Sn_3IF_5 (crème).

Le composé Sn_2IF_3 obtenu par « voie humide » A est différent de celui préparé par « voie sèche » B.

Les divers essais que nous avons réalisés pour essayer d'obtenir les deux composés soit par « voie sèche » soit par « voie humide » se sont tous révélés infructueux.

En milieu anhydre on obtient toujours le composé B tandis qu'en présence d'eau c'est toujours le composé A qui apparaît. Le diagramme de phases du système SnI_2-SnF_2, que nous avons établi par l'analyse thermique différentielle, ne contient donc que le composé B.

TABLEAU

Diffractogramme de Sn_3IF_5 monoclinique $P\,2_1/n$
Rayonnement K_{α_1} du cuivre

θ°	h k l	Intensité
11,31	1 1 1 $\bar{1}$ 1 1	12
12,36	0 2 3 0 3 2	42
12,46	1 2 0 $\bar{1}$ 2 0	92
13,58	0 0 4	81
13,66	0 4 0	66
14,03	0 1 4	100
14,16	0 4 1 1 2 2 $\bar{1}$ 2 2	60
14,54	$\bar{1}$ 0 3 1 0 3 1 3 0 $\bar{1}$ 3 0 0 3 3	26
14,92	$\bar{1}$ 1 3	17
15,02	1 1 3 1 3 1 $\bar{1}$ 3 1	21
17,18	0 3 4 0 4 3	9
17,38	1 4 0 $\bar{1}$ 4 0	42
17,51	0 1 5	21
17,96	1 3 3 $\bar{1}$ 3 3	21
18,39	0 2 5 $\bar{1}$ 2 4	21
19,44	0 4 4	75

Les fluoroiodures SnIF, $Sn_5I_4F_6$ et Sn_3IF_5, présentent tous trois une décomposition péritectique respectivement à 285, 273 et 246°C. Le fluoroiodure Sn_2IF_3 B subit une décomposition péritectoïde à 239°C. Entre SnF_2 et Sn_3IF_5, il existe un eutectique pour une composition de 95 p. cent en mole de SnF_2.

Nous avons ensuite abordé l'étude radiocristallographique de ces fluoroiodures. La comparaison des diffractogrammes de poudre de Sn_3IF_5 et Sn_3BrF_5 a révélé que ces deux fluorohalogénures sont isotypes. S. Vilminot et coll. [6] ont résolu la structure du fluorobromure Sn_3BrF_5 : il est monoclinique de groupe spatial $P\,2_1/n$ avec les paramètres cristallins suivants :

$$a = 4{,}295\ (2)\ \text{Å},\quad b = 12{,}639\ (3)\ \text{Å},\quad c = 12{,}784\ (3)\ \text{Å},$$
$$\beta = 90{,}36\ (2)^\circ.$$

Un affinement réalisé à partir du diffractogramme de poudre de Sn_3IF_5 conduit aux paramètres suivants (accompagnés de leurs écarts-types) :

$$a = 4{,}30\ (1)\ \text{Å},\quad b = 12{,}98\ (2)\ \text{Å},\quad c = 13{,}11\ (2)\ \text{Å},$$
$$\beta = 90{,}30\ (20)^\circ.$$

La masse volumique calculée avec quatre masses formulaires par maille est de 5,23 $g.cm^{-3}$.

Le tableau donne l'angle θ de Bragg, les indices *h k l* et l'intensité relative de chaque réflexion d'après le diffractogramme de poudre de Sn_3IF_5 (sur anticathode de cuivre).

La comparaison des diffractogrammes de poudre des autres fluoroiodures avec les fluorohalogénures correspondants ne permet pas d'observer une isotypie.

CONCLUSION. — Les trois systèmes SnI_2-SnX_2, avec X = F, Cl, Br, sont maintenant connus ([1], [2]) et nous pouvons résumer ainsi les résultats obtenus pour les halogénoiodures :

— SnI_2-SnF_2 = quatre fluoroiodures (SnIF, $Sn_5I_4F_6$, Sn_2IF_3, Sn_3IF_5);

— SnI_2-$SnCl_2$ = deux chloroiodures (SnICl, Sn_2ICl_3);

— SnI_2-$SnBr_2$ = deux solutions solides formées à partir des halogénures binaires, de grande étendue, et présentant au niveau de la composition « SnIBr » une discontinuité dans l'évolution des paramètres.

Nous remarquons que, plus les deux anions ont des dimensions éloignées l'une de l'autre, ou encore que plus la différence d'électronégativité entre les deux halogènes est grande, plus le nombre des composés définis intermédiaires est important.

Nous poursuivons actuellement ce travail par une étude radiocristallographique des fluoroiodures stanneux et par la mise en évidence de fluorochlorures et de fluorobromures stanneux.

(*) Remise le 9 juillet; acceptée après révision le 22 octobre 1979.

[1] F. THÉVET et C. DAGRON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 2448.
[2] F. THÉVET et C. DAGRON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1977, p. 1078.
[3] F. THÉVET, C. DAGRON et J. FLAHAUT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1978, p. 455.
[4] F. THÉVET, C. DAGRON et J. FLAHAUT, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1223.
[5] S. VILMINOT, W. GRANIER, Z. AL ORAIBI et L. COT, *Acta Cryst.*, B 34, 1978, p. 3308.
[6] S. VILMINOT, W. GRANIER et L. COT, *Acta Cryst.*, B 34, 1978, p. 35.

Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques de Paris-Luxembourg, Laboratoire de Chimie minérale, 4, *avenue de l'Observatoire*, 75270 *Paris Cedex* 06.

COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

CONTENTS

VOLUME 289 — SECTION C

No. 14 — SESSION OF NOVEMBER 26th 1979

Physical Chemistry

Atomic and Molecular Physical Chemistry

Electrochemistry

Inorganic Chemistry

The thermal decomposition of $CuCr_2O_4$ has been studied by ATG and X ray-diffraction in temperature. Between 900 and 1,125°C, $CuCr_2O_4$ decomposes into a non stoichiometric spinel phase and copper (I) chromite $CuCrO_2$ (at 1,125°C, $\Delta m = 0{,}20$ %). Above 1,125°C, the dissociation occurs according to the reaction: $2\ CuCr_2O_4 \rightarrow 2\ CuCrO_2 + Cr_2O_3 + 1/2\,O_2$.

Organic Chemistry

Alkylation of the ambident pyrimidic dianion derived from 1,2,3,4-tetrahydro-2,4-dioxo-quinazoline with methyl sulfate and alkyl halides, by phase transfer catalysis, in a heterogenic medium, permits the selective high yield synthesis of the corresponding $N_1.N_3$-dialkyl derivatives.

Chemical reduction by means of sodium-ethanol couple has been studied in the case of benzamidine and its homologs in the pyridine series. The formation of non isolable gemdiamines as intermediates is supported by spectrographic data. By loss of an amide ion, the gemdiamines lead to imino derivatives that are immediately reduced. Heterocyclic rings are more resistant than the amidine function and their reduction is observed only under more drastic experimental conditions.

β-allenic alcohols treated by methanolic solution of BF_3, $2H_2O$ yield 5,6-dihydro-2H-pyrans.

The total synthesis of the title compound exemplifies a new approach to some terpenoids of marine origin which may be considered as metabolites of a widespread class of higher terpenes.

The alkoxy dialkylamino alkylacetate

$$\begin{matrix} CH_3O \\ (R_1)_2N \end{matrix} \Big\rangle CH-COOR_2$$

reaction on the unsaturated organozincics was studied. It allows, in particular, to obtain only acetylenic or allenic α-aminoesters not easily accessible with other methods.

Biological Organic Chemistry

The relative configuration of α-bisabolol is shown by X Ray crystallography to be SS or RR. A (−)-α-bisabolol prepared from (−)-S-limonene is identical with the natural product which therefore possesses the absolute configuration SS.

COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLE DES ARTICLES

TOME 289 — N° 14 — SÉRIE C — SCIENCES NATURELLES

Séance du 26 novembre 1979

PARTIE SCIENTIFIQUE

Chimie physique

Chimie physique atomique et moléculaire

Électrochimie

Chimie minérale

Chimie organique

Chimie organique biologique

COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLE DES ARTICLES

TOME 289 — N° 14 — SÉRIE C — SCIENCES NATURELLES

Séance du 26 novembre 1979

AUTEURS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le comportement de la conductivité électrique de phases lacunaires γ de type spinelle lors de leur transformation en phases rhomboédriques α.* Note (*) de **Bernard Gillot** et **Raïta Mohamed Benloucif,** présentée par Paul Laffitte.

La conductivité électrique de phases lacunaires γ de type spinelle substituées par des ions trivalents ou divalents présente des discontinuités. Celles-ci sont attribuées à la transformation de ces phases en phases rhomboédriques α.

During the transformation of the defective phase γ to the rhombohedral phase α, the electrical conductivity yields discontinuities and a change in plots of ln σ v.s. $f(1/T)$. *The average temperature of these discontinuities agrees with the temperature of the γ → α transformation obtained by TDA.*

Si l'étude de la transformation de γ Fe_2O_3 en α Fe_2O_3 a fait l'objet de nombreux travaux ([1], [5]), la transformation des phases γ substituées par des ions trivalents (Cr^{3+}, Al^{3+}) ou des ions divalents (Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mg^{2+}) en phase rhomboédrique α a été beaucoup moins étudiée ([6], [8]). La conductivité électrique s'étant révélée une méthode très sensible pour suivre l'oxydation des spinelles initiaux contenant des ions Fe^{2+} en phase lacunaire γ de structure spinelle ([9], 10]), dans la présente Note nous donnons les résultats de nos recherches effectuées sur la dépendance de la conductivité électrique de ces phases lacunaires γ en fonction de la température. Spécialement nous avons suivi le comportement électrique dans le domaine de transformation de phase γ → α.

Les mesures ont été effectuées sur une série de phases lacunaires γ obtenues par oxydation dans la cellule de conductivité de spinelles initiaux dont le marquage et la composition chimique sont donnés dans le tableau. Ce tableau indique également les températures d'oxydation (T_{ox}) et les températures de transformation γ → α (T_{tr}) déterminées par analyse thermique différentielle. Étant donné que l'oxydation a lieu dans la cellule de mesure sur des échantillons comprimés, nous nous assurons dans tous les cas que celle-ci est totale, soit en effectuant sur une expérience préliminaire l'analyse aux rayons X pour déterminer le paramètre cristallin de la phase γ, soit en utilisant du γ provenant de l'oxydation en microbalance et comprimé ensuite dans la cellule.

TABLEAU

Résultats expérimentaux

Échantillon	Composition chimique de la phase γ	T_{ox} (°C)	T_{tr} (°C)	T_A (°C)	T_B (°C)	$T_A+T_B/2$ (°C)	Eγ (eV)	Eα (eV)
1.	Fe_2O_3	220	455	429	485	457	1,34	1,16
2.	$Fe_{1.8}Cr_{0.2}O_3$	190	568	521	586	554	1,14	0,91
3.	$Fe_{2/3}Cr_{4/3}O_3$	340	695	670	731	700	0,75	0,60
4.	$Fe_{2/3}Al_{4/3}O_3$	400	890	850	930	890	1,61	1,32
5.	{0,33 $ZnFe_2O_4$– 0,67 FeO_3}	210	440	402	470	436	1,21	1,09
6.	{0,76 $ZnFe_2O_4$– 0,24 Fe_2O_3}	300	597	533	648	580	1,60	1,36

Ces précautions sont nécessaires du fait que la conductivité, comme nous l'avons précédemment montré [11], est très influencée par la présence simultanée d'ions Fe^{2+} et d'ions Fe^{3+} sur des sites équivalents, que ce soit sur les sites octaédriques (spinelle inverse) ou sur les sites tétraédriques (spinelle normal).

Les phases γ ainsi obtenues sont ramenées à une température inférieure à celle de l'oxydation, puis après introduction d'une faible pression d'azote on mesure la conductivité en réalisant des paliers successifs de température (de 10 en 10°C au voisinage de la transformation). Dans ces conditions les courbes Log $\sigma = f(1/T)$ sont deux droites de

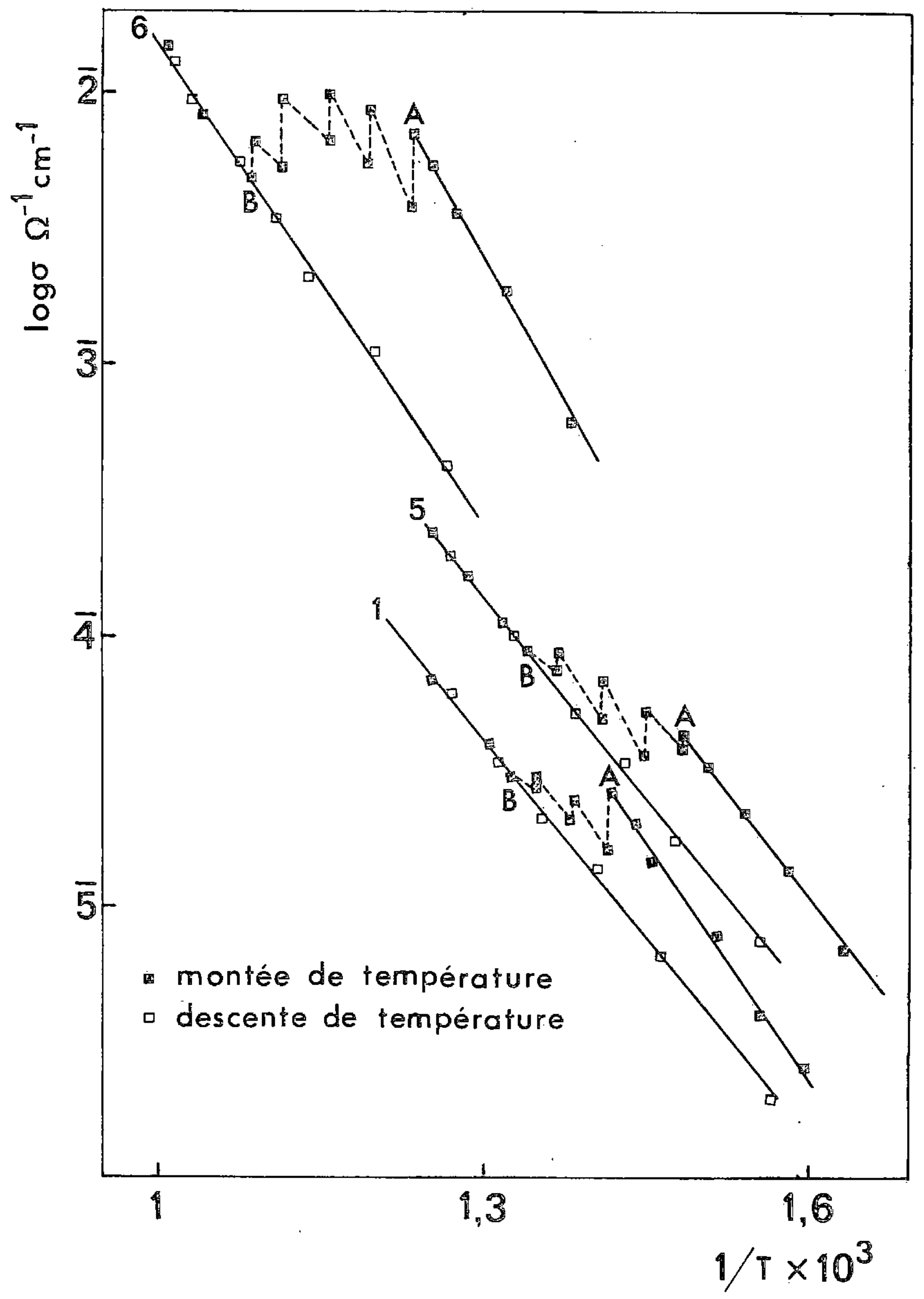


Fig. 1. — Évolution de la conductivité électrique en fonction de la température de γ Fe_2O_3 pur et substitué par le zinc.

pente différente séparées par plusieurs cassures (*fig.* 1 et 2). La droite correspondant aux températures inférieures à ces cassures est relative à la phase γ et la droite correspondant aux températures supérieures est relative à la phase α. La nature de ces phases de part et d'autre des cassures a été confirmée par analyse R-X. Les cassures correspondent à la trans-

formation de phase $\gamma \rightarrow \alpha$. Dans le tableau nous avons reporté les températures relatives au début de la première cassure et à la fin de la dernière cassure (points A et B sur les figures 1 et 2) ainsi que la température T_M relative à $(T_A + T_B/2$. Cette température T_M est voisine de la température de transformation de phase $\gamma \rightarrow \alpha$ obtenue par ATD

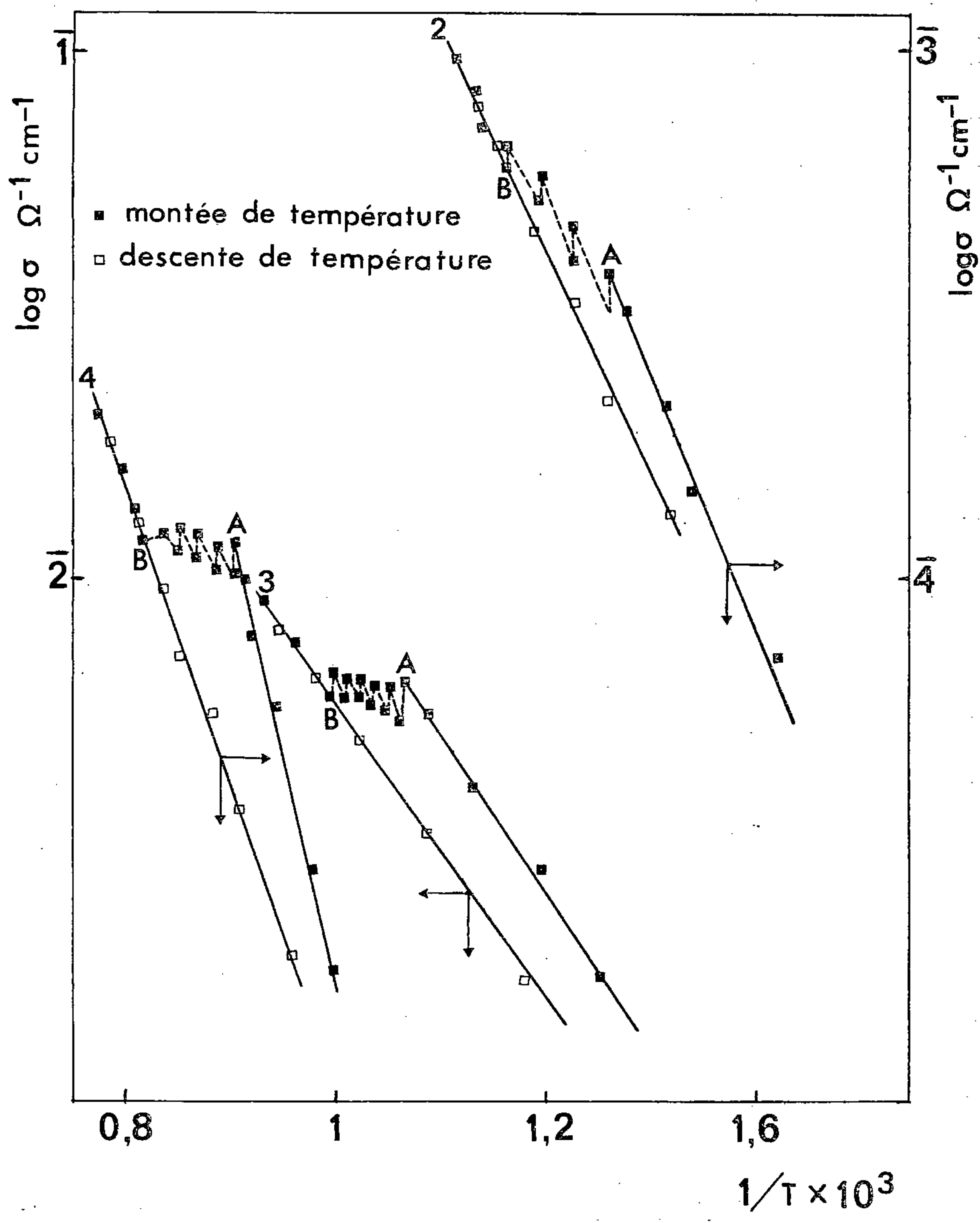


Fig. 2. — Évolution de la conductivité électrique en fonction de la température de γ Fe_2O_3 substitué par le chrome et l'aluminium.

et pour une même taille de cristallite elle est d'autant plus élevée que le taux de substitution en ions trivalents ou en ions divalents est plus important.

En ce qui concerne l'effet de la taille sur la stabilité thermique, A. Rousset et coll. [12] ont montré que la stabilité passe par un maximum pour des cristallites dont la dimension moyenne est 400 Å environ. Ceci explique pourquoi γ Fe_2O_3 dont la taille est de l'ordre

de 350 Å présente une température de transformation supérieure à celle de l'échantillon 5 substitué au zinc, lequel possède une taille de 700 Å environ.

Au sujet des cassures nous ferons plusieurs remarques :

— le nombre de cassures dépend de l'écart de température entre les paliers successifs;

— la présence de plusieurs cassures, bien que pour chacune de celles-ci la conductivité n'évolue plus, indique que la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ a lieu sur une plage de température étendue et non pas pour une température déterminée;

— l'écart de température entre la première et la dernière cassure est d'autant plus grand que le taux de substitution en ions trivalents ou en ions divalents est plus élevé.

On donne aussi dans le tableau les énergies d'activation des phases γ et des phases α, l'énergie d'activation de la phase γ étant toujours plus élevée que celle de la phase α correspondante. Cette énergie n'est toutefois guère significative dans le cas des phases α dérivant des phases γ substituées par des ions divalents, car nous sommes en présence de deux phases étant donné que la précipitation d'hématite est toujours observée conformément à la réaction :

$$\gamma\,[(1-x)\,ZnFe_2O_4 - x\,Fe_2O_3] \rightarrow \alpha\,(x\,Fe_2O_3) + (1-x)\,ZnFe_2O_4.$$

Par contre ce n'est pas le cas pour les phases γ provenant de la transformation des phases γ substituées par des ions trivalents puisque, pour des temps d'oxydation suffisamment longs, la composition de la phase α est la même que celle de la phase γ [13].

La conductivité électrique s'avère donc comme une méthode sensible pour suivre la transformation de phase $\gamma \rightarrow \alpha$. L'étude de l'évolution de cette conductivité en fonction du temps pour une température donnée dans la région des discontinuités, maintenant entreprise, apportera des renseignements complémentaires sur l'évolution cinétique de cette transformation.

(*) Remise le 26 novembre 1979.

[1] F. E. DE BOER et P. W. SELWOOD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1974, p. 3365.
[2] K. EGGER et W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta.*, 45, 1962, p. 2042.
[3] S. KACHI, K. MOMIYAMA et S. SCHIMIZU, *J. Phys. Soc. Jap.*, 18, 1963, p. 106.
[4] W. FEITKNECHT et U. MANNWEILER, *Helv. Chim. Acta.*, 50, 1967, p. 570.
[5] P. MOLLARD, A. ROUSSET et J. PÂRIS, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 745.
[6] C. OKAZAKI, *J. Phys. Soc. Jap.*, 15, 1960, p. 2013.
[7] A. ROUSSET, J. PÂRIS et P. MOLLARD, *Ann. Chim.*, 1972, p. 119.
[8] T. YAMAGUCHI et T. KIMURA, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 59, 1976, p. 333.
[9] B. GILLOT, J. F. FERRIOT et A. ROUSSET, *J. Phys. Chem. Solids*, 37, 1976, p. 857.
[10] B. GILLOT, F. BOUTON, F. CHASSAGNEUX et A. ROUSSET, *Phys. Stat. Sol.*, (*a*), 50, 1978, p. 109.
[11] B. GILLOT, *J. Phys. Chem. Solids*, 38, 1977, p. 751.
[12] A. ROUSSET, J. PÂRIS et F. CHASSAGNEUX, *Ann. Chim.*, 1979, p. 115.
[13] B. GILLOT, F. BOUTON, F. CHASSAGNEUX et A. ROUSSET, *J. Sol. State Chem.*, 34, 1980 (à paraître).

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides,
Faculté des Sciences Mirande, B.P. n° 138, 21004 *Dijon Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Utilisation de l'échange avec un deutérium pour identifier par RMN les carbones qui portent un groupement hydroxyle ou acétamide.* Note (*) de **Klaus Bock** (1), **Didier Gagnaire** et **Michel Vignon,** présentée par Marc Julia.

Les signaux de RMN ^{13}C des dérivés glucidiques subissent un déplacement à champ fort de 0,1 à $0,2.10^{-6}$ quand les protons $^{13}C-O-H$ ou $^{13}C-N-H$ sont remplacés par un deutérium ($^{13}C-O-D$ ou $^{13}C-N-D$). Nous décrivons dans cette Note une méthode d'attribution des carbones qui portent un groupement hydroxyle ou acétamide. Cette méthode est à la fois simple et utile en particulier pour des composés solubles dans des solvants organiques.

The ^{13}C signals of carbohydrate derivatives undergo a high field shift of 0.1 *to* 0.2×10^{-6} *when* $^{13}C-O-H$ *or* $^{13}C-N-H$ *are replaced by* $^{13}C-O-D$ *or* $^{13}C-N-D$ *due to the deuterium isotope effect. We describe here a simple methodology useful for assignment of carbon atoms bearing O-H or N-H groups, specially for compounds soluble in organic solvents.*

L'effet isotopique du deutérium a déjà été utilisé en chimie des glucides, en particulier par Koch et Perlin [1], ainsi que par Gorin [2]. Lorsqu'un proton est remplacé par un deutérium, le signal du ^{13}C portant directement ce deutérium apparaît sous forme d'un triplet [3] dont la raie centrale est déplacée de 0,1 à $0,5.10^{-6}$ vers les champs forts; un déplacement chimique plus faible (environ $0,1.10^{-6}$) est observé pour les signaux du ou des carbones en β. De la même façon, dans le cas d'un carbone portant un hydroxyle, son signal ^{13}C subit un déplacement vers les champs forts de 0,1 à $0,2.10^{-6}$ lorsqu'on remplace $O-H$ par $O-D$ ([4]-[6]).

Il est fréquent en chimie des sucres d'avoir des dérivés partiellement acétylés solubles dans le chloroforme et il nous a paru intéressant d'utiliser l'effet isotopique du deutérium pour déterminer le nombre d'hydroxyle libre dans un dérivé non échangé pour lequel les signaux ^{13}C ont été préalablement attribués.

Nous avons essayé la technique sur quelques dérivés déjà préparés dans le laboratoire, le 1.2.3.4-tétra-*O*-acétyl-β-D-glucopyrannose **(1)**, le 1.2.5.6-di-*O*-isopropylidène-α-D-glucofurannose **(2)**, le 1.3.4-tri-*O*-acétyl-α-D-xylopyrannose **(3)**, le 1.4-di-*O*-acétyl-α-D-xylopyrannose **(4)**, le 1.2.3.4-tétra-*O*-acétyl-6-*O*-(1.3.4.6-tétra-*O*-acétyl-β-D-glucopyrannosyl)-β-D-glucopyrannose **(5)**, le méthyl-2.3.4-tri-*O*-acétyl-6-*O*-(1.2.3.4-tétra-*O*-acétyl-β-D-glucopyrannosyl)-β-D-glucopyrannoside **(6)**, le 2-acétamido-1.3.4.6-tétra-*O*-acétyl-2-désoxy-β-D-glucopyrannose **(7)** et le 2-acétamido-1.3.4-tri-*O*-acétyl-2-désoxy-β-D-glucopyrannose **(8)**, et les déplacements chimiques sont donnés dans le tableau.

Cette méthodologie nous a été très utile dans le cas du dérivé **(6)** préparé par ailleurs, car elle nous a permis de vérifier facilement que l'hydroxyle était bien porté par le carbone C-6′ et donc que l'on n'avait pas eu de migration de l'acétate C-4′ en C-6′, migrations qui sont très fréquentes en chimie des glucides, et donc faciles à contrôler par ce procédé.

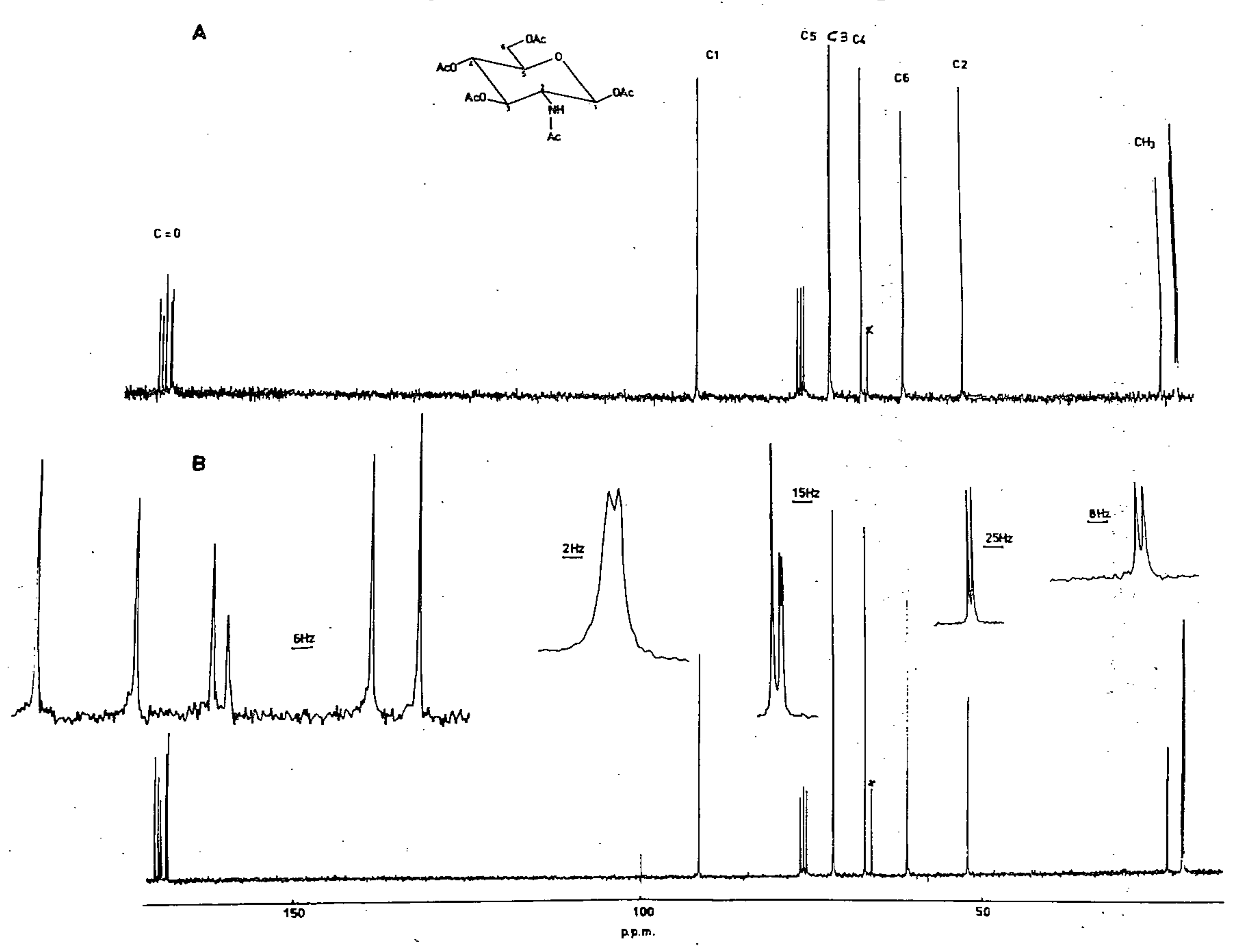
Comme on peut le constater, on a des variations des déplacements chimiques vers les champs forts des ^{13}C en β de 0,1 à $0,2.10^{-6}$; ces variations sont relativement faibles, mais en général il n'y a pas d'ambiguïté possible car on observe toujours la même solution et donc les déplacements chimiques des carbones non affectés ont les mêmes valeurs dans une marge d'erreur de $\pm\ 0,005.10^{-6}$ par suite de la résolution numérique. Dans le cas des dérivés acétamido **(7)** et **(8)**, on retrouve les résultats observés par R. A. Newmark et coll. [7] dans le cas des amides secondaires, ou par J. Feeney et coll. [8] dans le cas des peptides. Pour ces deux dérivés, il est préférable d'effectuer l'échange avec un mélange environ équimolaire H_2O : D_2O car la vitesse d'échange NH-ND est telle qu'il est possible

TABLEAU

Composé	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
1	92,160 (− 0,029)	70,905 (0,000)	73,211 (− 0,024)	68,682 (− 0,034)	75,479 (0,000)	61,191 (0,151)
2	105,588 (− 0,010)	85,577 (− 0,010)	75,236 (0,194)	81,654 (− 0,010)	73,517 (0,049)	67,693 (0,010)
3	92,048 (− 0,019)	69,900 (0,175)	72,900 (0,063)	68,958 (− 0,053)	60,958 (0,005)	–
4	94,473 (0,000)	72,493 (0,123)	74,024 (0,135)	71,304 (0,023)	63,453 (− 0,020)	–
5	92,207 (0,006) 103,770 (0,064)	70,600 (0,000) 72,179 (0,110)	73,887 (− 0,023) 72,290 (0,006)	68,734 (− 0,029) 68,342 (− 0,023)	74,489 (0,023) 73,109 (− 0,006)	68,342 (− 0,023) 62,703 (− 0,012)
6	101,882 (0,024) 100,996 (0,024)	71,770 (− 0,015) ou 71,793 (0,012) 71,770 (− 0,015) ou 71,793 (0,012)	74,828 (0,000) ou 73,373 (0,012) 74,828 (0,000) ou 73,373 (0,012)	69,249 (0,012) ou 69,974 (0,048) 69,249 (0,0122) ou 69,974 (0,048)	74,828 (0,000) 73,530 (0,048)	68,541 (0,000) 61,592 (0,170)
7	92,848 (0,022)	53,174 (0,100)	73,068 (0,033)	68,513 (0,005)	73,106 (0,011)	62,175 (0,000)
8	92,913 (− 0,024)	53,249 (0,073)	73,129 (0,097)	68,833 (0,122)	75,532 (0,124)	61,405 (0,170)

d'observer simultanément les deux espèces C-2—N-H et C-2—N-D comme on peut le voir ci-dessous.

L'effet isotopique sur le C=O du groupement acétamido permet de le différencier des autres groupements acétate. De plus à haut champ un effet isotopique sur le carbone du groupement acétamido ainsi que sur les deux carbones C-1 et C-3 peut être observé. Dans



Spectre RMN ^{13}C du 2-acétamido-1.3.4.6-tétra-*O*-acétyl-2-désoxy-β-D-glucopyrannose (7) obtenu à 67,89 MHz sur un spectromètre « Bruker HX 270 » avec une solution 0,3 M dans $CDCl_3$ à 300 K, (le signal avec un astérisque correspond au dioxanne utilisé comme référence interne à $67,40.10^{-6}$). (A) spectre normal; (B) spectre obtenu après échange avec un mélange 50 % H_2O/D_2O dans les mêmes conditions expérimentales.

ces conditions d'échange, on peut donc utiliser l'effet isotopique pour attribuer les carbones en β du groupement acétamido. Cette méthode est également utilisable pour les dérivés solubles dans l'eau et a permis d'attribuer certains carbones des oligosaccharides des groupes sanguins [9].

Cette technique est très avantageuse, en particulier dans le cas où l'on effectue une réaction au cours de laquelle des migrations d'acétates sont susceptibles de se produire, car elle permet de préciser rapidement le ou les carbones qui portent un hydroxyle, sans avoir à préparer un dérivé.

Dans certains cas cette technique présente une alternative supérieure à la méthode classique d'irradiation sélective des protons, car les protons à irradier sont très souvent trop proches pour cette dernière possibilité.

MODE OPÉRATOIRE. — Les spectres ^{13}C, à l'exception de ceux représentés sur la figure, ont été enregistrés sur un appareil « Cameca 250 » (62,86 MHz) équipé de la transformée de Fourier, bande spectrale 3 000 Hz, résolution numérique 0,36 Hz ou $0,006.10^{-6}$; l'attribution des différents signaux observés est connue.

Le spectre du dérivé O–H en solution molaire dans le chloroforme deutérié est d'abord enregistré, après quoi on ajoute approximativement 0,2 ml de D_2O dans le tube RMN (diamètre extérieur = 8 mm), lequel est agité vigoureusement. On laisse alors la solution décanter quelques instants avant d'introduire un « antivortex » qui permet de séparer la phase aqueuse de la phase chloroformique; le spectre du dérivé O–D est alors enregistré sans autres précautions.

Le Dr J.-P. Utille nous a aimablement fourni les échantillons (3) et (4).

(¹) En visite en France au C.E.R.M.A.V., en juin et juillet 1978.

(*) Remise le 1er octobre 1979; acceptée le 8 octobre 1979.

[1] H. J. KOCH et A. S. PERLIN, *Carbohydr. Res.*, 15, 1970, p. 403.
[2] P. A. J. GORIN, *Can. J. Chem.*, 52, 1974, p. 458.
[3] F. J. WEIGERT et J. D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 2967.
[4] D. Y. GAGNAIRE et M. VINCENDON, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1977, p. 509.
[5] S. C. HO, H. J. KOCH et R. S. STUART, *Carbohydr. Res.*, 64, 1978, p. 251.
[6] P. E. PFEFFER, K. M. VALENTINE et F. W. PARRISH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101, 1979, p. 1265.
[7] R. A. NEWMARK et J. R. MILL, *J. Magn. Resonance*, 21, 1976, p. 1.
[8] J. FEENEY, P. PARTINGTON et G. C. K. ROBERTS, *J. Magn. Res.*, 13, 1974, p. 268.
[9] R. U. LEMIEUX, K. BOCK, L. T. J. DELBAERE, S. KOTO et V. S. RAO, soumis pour publication à *Can. J. Chem.*

K. B. : *The Technical University of Denmark, Institute of Organic Chemistry, Building* 201, *DK* 2800 *Lyngby, Denmark.*

D. G. et M. V. : *Centre de Recherches sur les Macromolécules végétales, C.N.R.S., Laboratoire propre du C.N.R.S., associé à l'Université scientifique et médicale de Grenoble,* 53 *X*, 38041 *Grenoble Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Validité de l'hypothèse du mouillage parfait dans le cas de deux liquides immiscibles.* Note (*) de **Dominique Chatain** et **Nicolas Eustathopoulos,** présentée par Jacques Bénard.

A l'aide du modèle de surfaces et interfaces en polycouche des solutions régulières, nous montrons que pour tout système binaire il existe une température au-dessous de laquelle la loi d'Antonow, identifiant la tension interfaciale liquide-liquide à la différence des tensions de surface de deux liquides, est applicable.

Using the multilayer models for the surfaces and the interfaces of regular solutions we show that for each binary system there exists a temperature below which Antonow's rule, equating the liquid-liquid interfacial tension to the difference of the surface tensions of the two liquids, is applicable.

L'hypothèse du mouillage parfait d'un liquide L_1 par un liquide L_2, connue sous le nom de « règle d'Antonow » [1] consiste à écrire :

$$\sigma_{L_1L_2}=\sigma_{L_1V}-\sigma_{L_2V},$$

où $\sigma_{L_1L_2}$ est la tension interfaciale entre deux liquides L_1 et L_2 et σ_{L_1V}, σ_{L_2V} sont les tensions superficielles de chaque liquide.

Cette loi empirique a donné lieu à de nombreuses discussions quant à sa validité ([2] à [5]) du fait que de nombreux résultats expérimentaux militaient en sa faveur alors qu'il n'existait pas de support théorique la justifiant. Defay et Prigogine [5] ont apparemment donné une solution à ce problème en montrant à l'aide des modèles d'interface et de surface en monocouche pour des solutions régulières, qu'il n'y avait pas de relation générale entre d'une part $\sigma_{L_1L_2}$ et d'autre part $\sigma_{L_1V}-\sigma_{L_2V}$. Toutefois, le modèle en « monocouche » utilisé par ces auteurs est trop restrictif : nous montrons par la suite en utilisant un modèle plus général, à savoir les modèles de surface et d'interface en polycouche, que pour tout système binaire AB, il existe tout un domaine de température pour lequel la loi d'Antonow est raisonnablement vérifiée.

Dans le cadre du modèle d'interface en polycouche, le profil de concentration établi à l'équilibre entre les deux phases volumiques L_1 et L_2 (de fraction molaire en B x_1 et x_2) est étendu sur un nombre impair de couches atomiques et il est symétrique par rapport à la couche centrale. La principale caractéristique de ce modèle est que l'épaisseur de l'interface et la valeur de la quantité $\sigma^*_{L_1L_2}=\sigma_{L_1L_2}(\Omega/RT)$ (où $\sigma_{L_1L_2}$ est la tension interfaciale entre les liquides L_1 et L_2 et Ω est l'encombrement interfacial molaire moyen) sont fonctions du paramètre $\alpha=\lambda/RT$ (où λ est l'énergie d'interchange molaire des solutions régulières) et des valeurs des fractions molaires des deux phases volumiques (elles-mêmes fonctions de ce paramètre) ([6], [7]). Nous avons alors :

$$\sigma^*_{L_1L_2}=I(x_2(\alpha)\geqq x^{(i)}\geqq x_1(\alpha),\ \alpha). \tag{1}$$

Pour les surfaces liquide-vapeur, le profil de concentration est établi entre la première couche superficielle de fraction molaire $y^{(0)}$ et la phase volumique homogène de fraction molaire x. Pour ce type d'interface, l'épaisseur de la zone inhomogène et la valeur de la quantité $\sigma^*_{LV}=\sigma_{LV}(\Omega/RT)$, sont fonctions non seulement des paramètres x et α (comme σ_{LL}) mais également des paramètres $\beta=(\sigma^A_{LV}-\sigma^B_{LV})\Omega/RT$ (où σ^A_{LV} et σ^B_{LV} sont les tensions superficielles des corps purs A et B) et $\sigma^{B*}_{LV}=\sigma^B_{LV}(\Omega/RT)$. σ^*_{LV} peut s'écrire [8] :

$$\sigma^*_{LV}=\sigma^{*B}_{LV}+S(y^{(0)}(\alpha,\ \beta,\ x)\geqq y^{(i)}\geqq x(\alpha),\ \alpha). \tag{2}$$

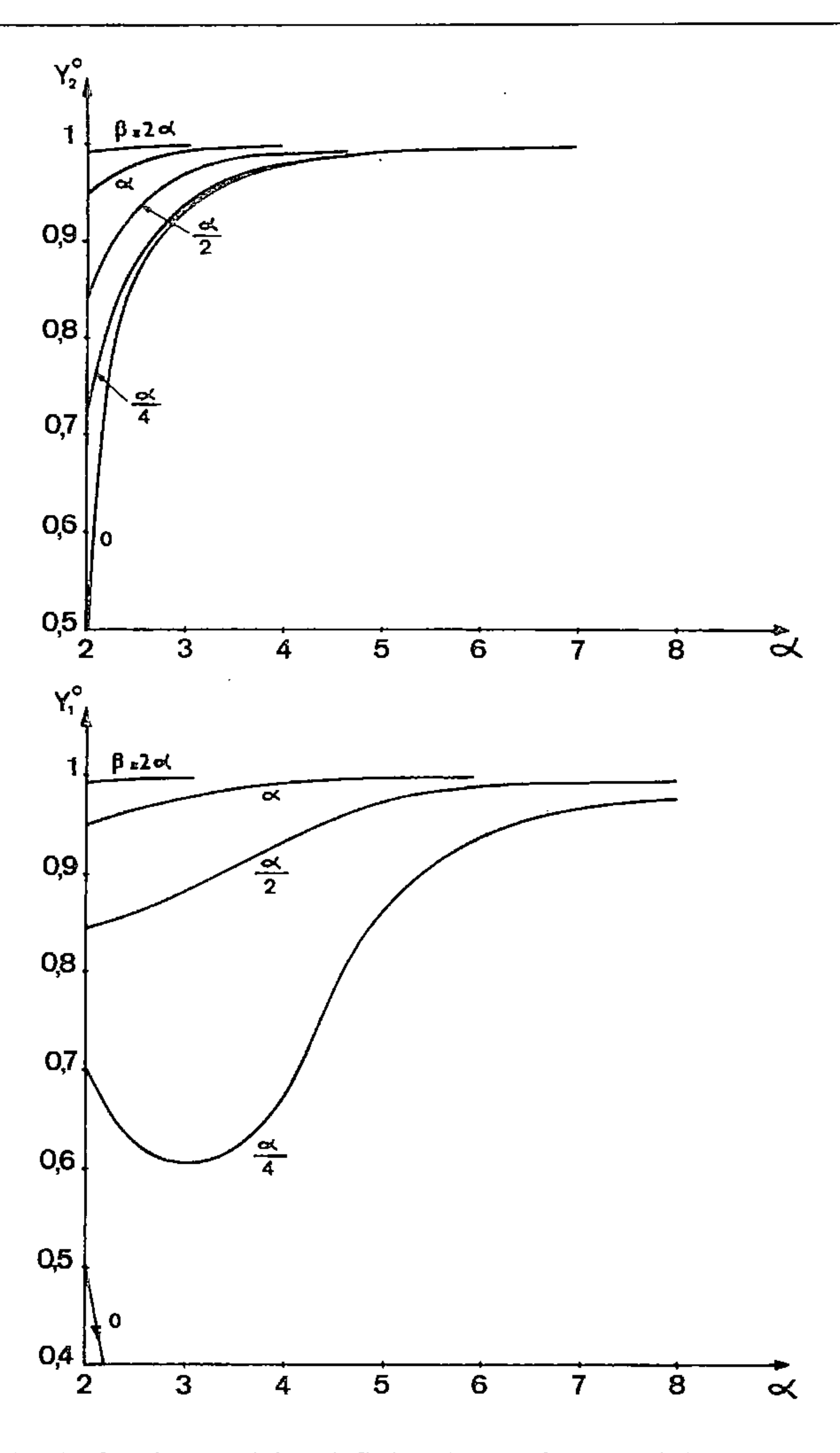


Fig. 1. — Valeurs calculées des fractions molaires de B dans les couches superficielles des liquides L_1 ($y_1^{(0)}$) et L_2 ($y_2^{(0)}$) en fonction du paramètre α pour différentes valeurs de β.

Nous nous plaçons dans le cas où $\beta > 0$. Dans ces conditions l'élément B est tensioactif par rapport à la surface libre du liquide A-B, c'est-à-dire que la fraction molaire de B dans la couche superficielle est supérieure à celle du liquide volumique. La tendance de B à ségréger à la surface est accentuée par la valeur positive de α [8]. A partir de l'expression (2), nous obtenons :

$$(3)\quad \Delta\sigma_{LV}^{*} = \sigma_{L_1V}^{*} - \sigma_{L_2V}^{*} = S_1(y_1^{(0)}(\alpha, \beta, x_1) \geqq y_1^{(i)} \geqq x_1(\alpha), \alpha) - S_2(y_2^{(0)}(\alpha, \beta, x_2) \geqq y_2^{(i)} \geqq x_2(\alpha), \alpha).$$

Selon les valeurs de α et de β, $y_1^{(0)}$ peut être supérieur ou inférieur à x_2.

Supposons $y_2^{(0)} > y_1^{(0)} > x_2 > x_1$. $\Delta\sigma_{LV}^{*}$ peut alors se décomposer en trois termes :

$$(4)\quad \Delta\sigma_{LV}^{*} = S_1'(y_1^{(0)}(\alpha, \beta, x_1) \geqq y_1^{(i)} \geqq x_2(\alpha), \alpha) + I_1(x_2(\alpha) \geqq y_1^{(i)} \geqq x_1(\alpha), \alpha) - S_2(y_2^{(0)}(\alpha, \beta, x_2) \geqq y_2^{(i)} \geqq x_2(\alpha), \alpha).$$

Les fonctions I et I_1 correspondent toutes deux à l'excès d'énergie libre dû au gradient de concentration existant entre les couches de concentration x_1 et x_2 et de ce fait, sont identiques. Compte tenu de ceci et des expressions (1) et (4) nous obtenons :

$$A=\sigma^*_{L_1L_2}-\Delta\sigma^*_{LV}=S_2(y_2^{(0)}(\alpha,\beta,x_2)\geqq y_2^{(i)}\geqq x_2(\alpha),\alpha)-S'_1(y_1^{(0)}(\alpha,\beta,x_1)\geqq y_1^{(i)}\geqq x_2(\alpha),\alpha).$$

Les fonctions S_2 et S'_1 ayant la même forme analytique seront strictement égales seulement si $y_2^{(0)}=y_1^{(0)}$. Mais compte tenu du fait que $y_2^{(0)}=y(\alpha,\beta,x_2)$ et $y_1^{(0)}=y(\alpha,\beta,x_1)$, pour un

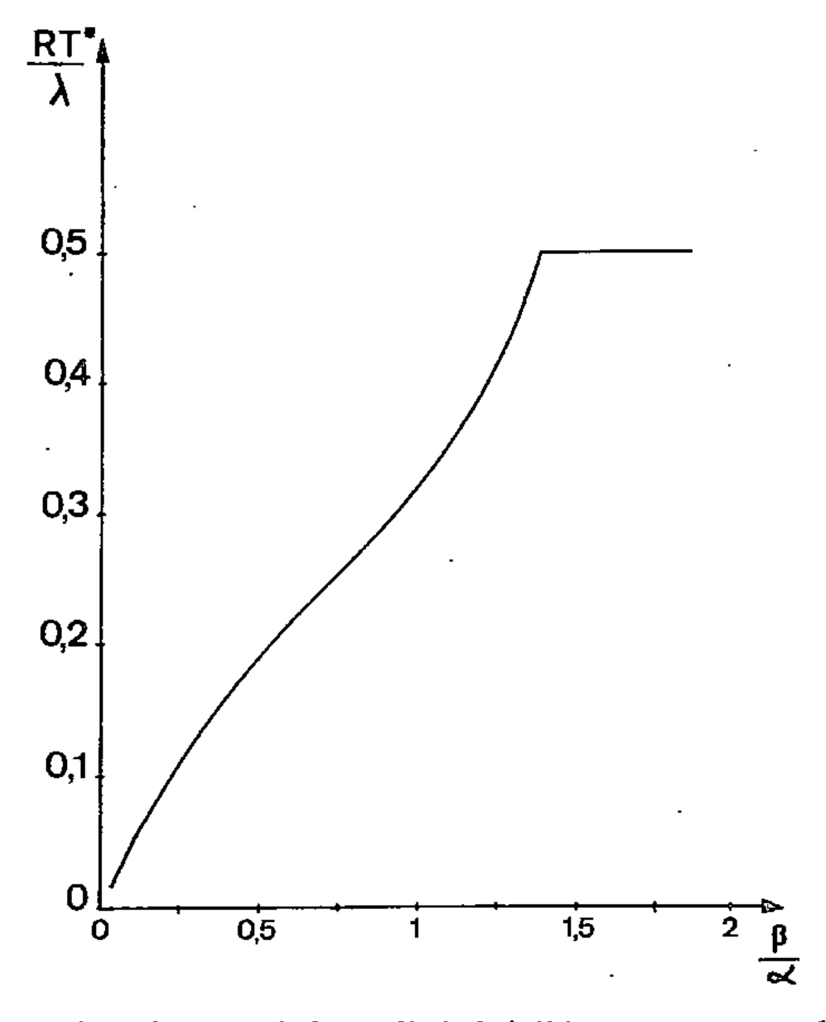


Fig. 2. – Calcul de la température T* en dessous de laquelle la loi d'Antonow est applicable pour un système donné (c'est-à-dire pour une valeur donnée du rapport β/α).

système donné, l'égalité $S'_1=S_2$ ne sera vérifiée strictement qu'aux deux cas limites suivants :

– à la température critique où $x_1=x_2=0{,}5$ (identité des phases volumiques);

– quand $T\to OK$ où $y_2^{(0)}=y_1^{(0)}\to 1$ (identité des couches superficielles).

Toutefois, nous pouvons voir sur la figure 1, sur laquelle nous avons porté les valeurs calculées de $y_1^{(0)}$ et $y_2^{(0)}$ en fonction du paramètre α pour différentes valeurs de β, que les fractions molaires superficielles des deux liquides tendent très rapidement vers la valeur limite 1. Ceci montre que la loi d'Antonow peut être vérifiée approximativement bien avant la température de OK.

TABLEAU

Pourcentage d'erreur induite par la loi d'Antonow sur le calcul de σ_{LL} pour différentes valeurs de α. $\beta=\alpha/2$.

α	$x_1=1-x_2$	$\left(1-\dfrac{\sigma_{L_1V}-\sigma_{L_2V}}{\sigma_{L_1L_2}}\right).100$ (%)
3.	0,071	44
4.	0,021	16
5.	0,0072	4
6.	0,0028	2
7.	0,00098	1

Sur le tableau nous présentons l'erreur sur $\sigma_{L_1L_2}$ calculée à partir de la loi d'Antonow dans le cas où $\beta=\alpha/2$.

Ce calcul et les remarques précédentes relatives aux couches superficielles $y_1^{(0)}$ *et* $y_2^{(0)}$ restent également valables dans le cas où $y_2^{(0)}>x_2>y_1^{(0)}>x_1$, bien que les opérations intermédiaires soient évidemment différentes.

Nous pouvons remarquer que pour $\alpha>5$, l'erreur sur σ_{LL} induite par l'application de la loi d'Antonow sera inférieure à 4 % et d'autant plus faible que α sera élevé.

Sur la figure 2, nous présentons pour tout système binaire en fonction des paramètres α et β, la valeur de la température T* en dessous de laquelle la loi d'Antonow est raisonnablement vérifiée (sachant que l'erreur expérimentale actuelle sur σ_{LV} et σ_{LL} est de l'ordre de 2 %).

A titre d'exemple, à partir de cette courbe, il est facile de vérifier que pour les systèmes métalliques présentant une lacune de miscibilité, la loi d'Antonow sera généralement applicable au moins à la température monotectique.

Notons enfin que la présente analyse est également valable pour des interfaces solide-solide cohérentes de solutions régulières.

Un complément de cette Note explicitant les calculs intermédiaires sera conservé 5 ans dans les archives de l'Académie où une copie pourra être obtenue.

(*) Remise le 19 novembre 1979.

[1] G. N. ANTONOW, *J. Chim. Phys.*, 5, 1907, p. 372.
[2] G. L. GAINES Jr., *J. Colloid Interface Sc.*, 66, 1978, p. 593.
[3] G. ANTONOW, H. HECHT et M. CHANIN, *J. Phys. Chem.*, 45, 1941, p. 791.
[4] N. FUCHS, *Koll. Zsch.*, 52, 1930, p. 262.
[5] R. DEFAY et I. PRIGOGINE, *Tension superficielle et Adsorption*, Desoer, Liège, 1951.
[6] J. L. MEIJERLING, *Acta Metallurgica*, 14, 1966, p. 251.
[7] L. COUDURIER, N. EUSTATHOPOULOS, et P. DESRE, *Fluid Phase Equilibria* (sous presse).
[8] A. R. ALTENBERGER et J. STECKI, *Chem. Phys. Letters*, 5, 1970, p. 29.

Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie métallurgiques, associé au C.N.R.S., E.N.S.E.E.G., Domaine universitaire, B.P. n° 44, 38401 *Saint-Martin-d'Hères*.

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Effet des alcools sur le type de certains systèmes micellaires.* Note (*) de **Marc Bavière, William H. Wade** et **Robert S. Schechter,** transmise par Michel Combarnous.

L'addition d'alcools de faible masse moléculaire (C_1 à C_3) aux mélanges de saumure, d'octane et de dodécylorthoxylène sulfonate de sodium accroît l'affinité préférentielle du sulfonate pour la phase aqueuse. Les alcools en C_4 et au-delà provoquent l'effet inverse. On montre que ce phénomène n'est pas lié à la valeur du coefficient de partage de l'alcool entre l'eau et l'hydrocarbure.

Adding light alcohols (C_1 to C_3) to brine-octane-sodium dodecylorthoxylene sulfonate multiphase mixtures increases the sulfonate affinity for the aqueous phase, while alcohols in C_4 and above, exhibit an opposite effect. It is shown that this phase behavior is not explained by the alcohol partition coefficient between water and hydrocarbon.

I. Une méthode de récupération assistée du pétrole consiste à injecter dans les gisements des solutions micellaires de tensio-actifs. L'effet principal recherché est un abaissement des tensions interfaciales entre les fluides de manière à réduire les piégeages par capillarité. De plus, la viscosité des solutions concentrées, beaucoup plus élevée que celle de l'eau, constitue une propriété supplémentaire favorable à un meilleur balayage.

Les mélanges étudiés dans cette Note sont constitués d'une saumure (eau et chlorure de sodium), d'octane, de dodécylorthoxylène sulfonate de sodium et d'un alcool. L'alcool, dont la présence est souvent nécessaire pour ajuster certaines propriétés de la solution micellaire, est un des paramètres responsables du type des systèmes obtenus.

II. TYPES DES SYSTÈMES MICELLAIRES. — La composition des mélanges est habituellement représentée dans des diagrammes pseudoternaires. La figure 1, constituée de diagrammes théoriques, indique que leur configuration varie avec la nature des systèmes [1]. Les diagrammes qui présentent une zone triphasique sont recherchés pour l'application de la méthode de récupération car la solubilisation d'eau et d'hydrocarbure par la phase micellaire est alors élevée et les tensions interfaciales basses [2]. La valeur optimale d'un paramètre, la salinité optimale S* par exemple, est ici définie comme celle qui conduit à la formation d'un système triphasique dont la phase intermédiaire contient des volumes égaux d'eau et d'hydrocarbure (diagramme symétrique, ayant une zone polyphasique

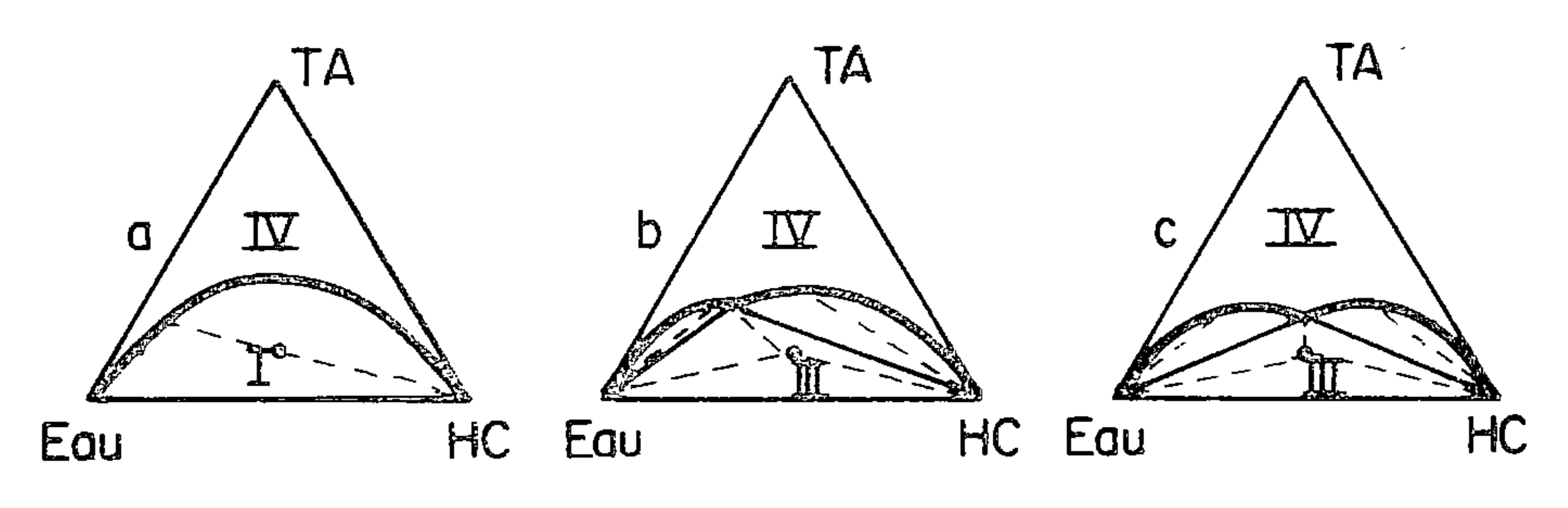
TABLEAU

Addition de méthanol, d'isopropanol et de sec-butanol à un système micellaire de type III. Saumure (27,5 g/l de NaCl), octane, dodécylorthoxylène sulfonate de sodium (1 % en poids). Rapport eau/hydrocarbure = 1.

Système	Volume des phases (%) Inférieure	Intermédiaire	Supérieure	Transition observée	Effet sur la salinité optimale
Initial	28,0	38,0	34,0	–	–
Après addition d'alcool :					
Méthanol (6 % vol.)	–	58,4	41,6	III → I	↗
Isopropanol (7 % vol.)	–	57,8	42,2	III → I	↗
Sec-butanol (6 % vol.)	49,5	50,5	–	III → II	↘

de faible surface, figure 1 *c*). Pour des raisons de commodité, le paramètre d'ajustement est souvent la salinité de l'eau. Ainsi l'effet de tel paramètre, l'alcool par exemple, peut-il être mesuré par le changement de salinité nécessaire pour compenser son effet et donc être traduit par une variation de la salinité optimale S*.

III. Effet des alcools sur le type des systèmes micellaires. — Selon la salinité de l'eau, les mélanges de saumure, d'octane et de docécylorthoxylène sulfonate de sodium donnent naissance à des systèmes de type I, II ou III. L'addition, à ces mélanges, d'alcools



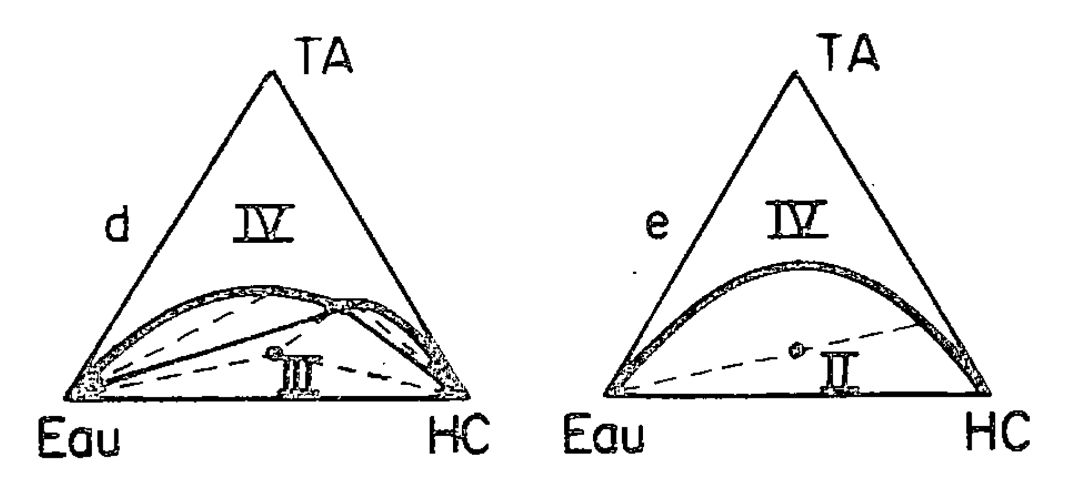


Fig. 1. — Représentation schématique des diagrammes de phases. TA, tensio-actif; HC, hydrocarbure; ⊚, composition globale d'un mélange. Les tiretés représentent les droites conjuguées. Les types I et II correspondent à des mélanges diphasiques : une phase micellaire en équilibre avec une phase dite en excès, presque pure, respectivement l'hydrocarbure (affinité préférentielle du tensio-actif pour l'eau) ou l'eau (affinité préférentielle pour l'hydrocarbure). Les mélanges de type III sont triphasiques : une phase micellaire, dite intermédiaire, en équilibre avec l'eau et l'hydrocarbure. Le type IV correspond aux mélanges monophasiques. L'augmentation de la salinité de l'eau provoque les transitions $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow e$.

de faible masse moléculaire (C_1 à C_3) provoque les transitions II → III → I, tandis que celle des alcools en C_4 et au-delà provoque les transitions I → III → II (tableau). Exprimé en termes de salinité optimale, cet effet des alcools sur l'affinité préférentielle du tensio-actif signifie que les alcools légers accroissent la tolérance du tensio-actif vis-à-vis du sel, donc augmentent S*. Les alcools lourds le réduisent [3].

Des auteurs ([4], [5]) ont expliqué ces différents effets par l'affinité préférentielle des alcools pour l'eau ou pour l'hydrocarbure, cette affinité conduisant à accroître celle du tensio-actif pour cette phase. Or, l'examen du comportement des alcools dans les systèmes ternaires eau-hydrocarbure-alcool, comportement dont on notera qu'il est peu modifié par la présence de sel et de tensio-actif ([3], [6]), révèle que l'explication est autre.

IV. Partage des alcools entre l'eau et l'hydrocarbure. — La figure 2 montre différents types de diagramme de phases obtenus avec des alcools usuels (la possibilité

d'existence d'une zone triphasique, telle que celle observée avec le système eau-isobutanol-hexadécane, a été volontairement ignorée par souci de simplification). Cette figure appelle les commentaires suivants :

— le coefficient de partage K d'un alcool, rapport entre ses concentrations dans les phases hydrocarbure et eau, dépend de sa concentration globale et du rapport eau/hydrocarbure : K peut varier des compositions A à B, et B à C (*fig.* 2 *a*);

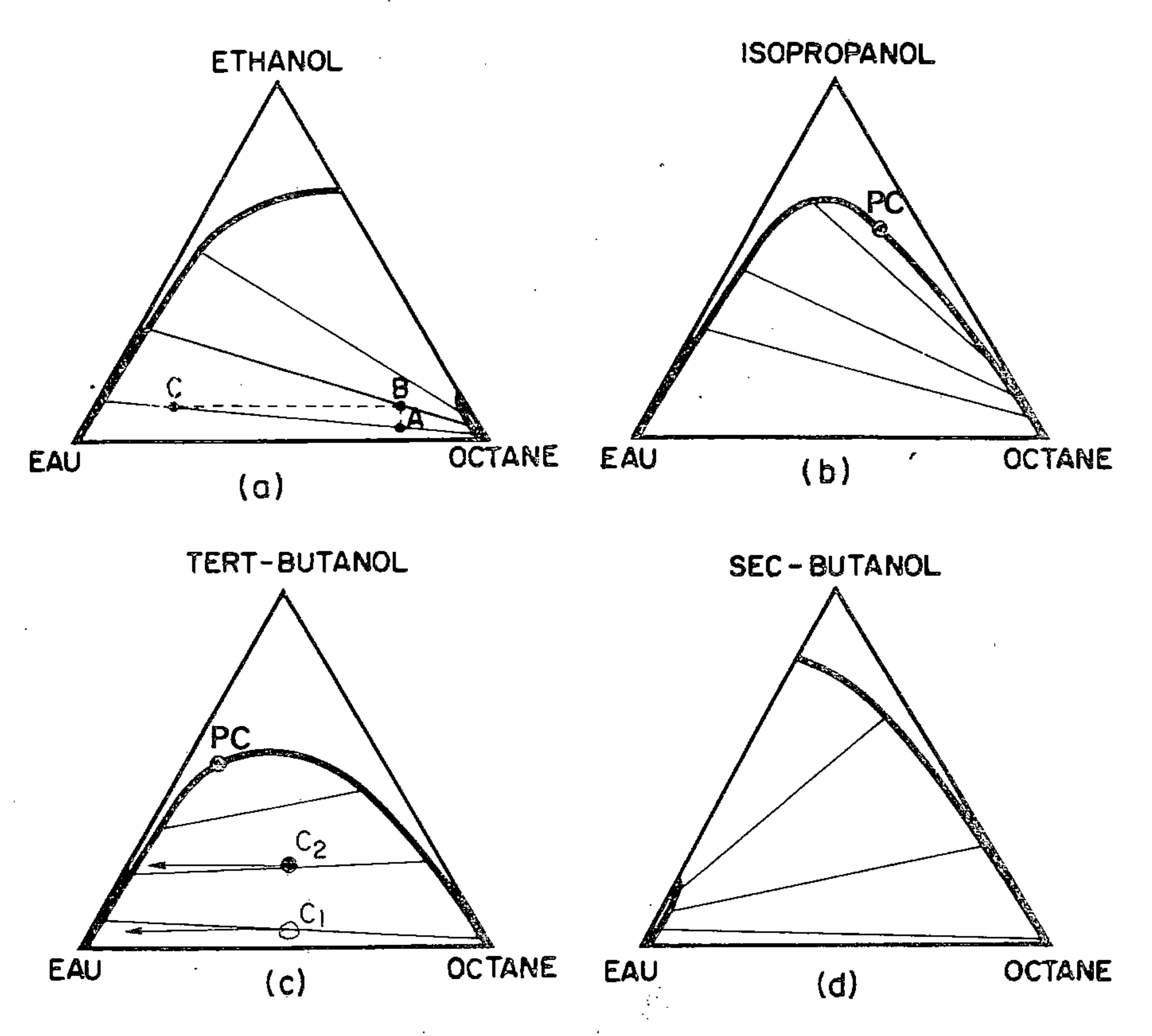


Fig. 2. — Diagrammes eau-alcool-octane.
(*a*) éthanol; (*b*) isopropanol; (*c*) tert-butanol; (*d*) sec-butanol. Température : 29°C.

— dans le cas du couple eau-octane, les alcools présentent à partir de C_4, une inversion de la pente de la droite conjuguée. Ainsi, bien que les alcools en C_4 et au-delà accroissent dans les mélanges étudiés ici l'affinité du tensio-actif pour l'hydrocarbure, ils présentent une affinité préférentielle pour l'eau à condition que leur concentration soit suffisamment basse;

— enfin, une valeur de K inférieure ou supérieure à 1 est associée dans la représentation adoptée ici à une « pente » négative ou positive de la droite conjuguée. Ainsi le signe de la pente renseigne sur le sens de la variation de la concentration de l'alcool dans les phases en équilibre lorsque le rapport eau/hydrocarbure est modifié, à concentration globale en alcool constante. Une augmentation de ce rapport à partir de la composition C_1 (*fig.* 2 *c*) réduit les concentrations de l'alcool dans les phases eau et hydrocarbure, tandis qu'à partir de la composition C_2 elle les accroît. C'est un point important pour comprendre le comportement des systèmes micellaires contenant un alcool.

V. A titre de conclusion, il doit être noté que l'effet des alcools sur le type des systèmes micellaires ne s'explique pas par une solubilité préférentielle dans l'eau ou dans l'hydrocarbure. Les phénomènes observés pourraient plus vraisemblablement résulter des effets conjugués sur la concentration micellaire critique du tensio-actif dans l'eau et sur la polarité de l'hydrocarbure.

(*) Remise le 22 octobre 1979.

[1] P. A. WINSOR, *Trans. Farad. Soc.*, 44, 1948, p. 376-382.
[2] R. N. HEALY, R. L. REED et D. G. STENMARK, *Soc. Pet. Eng. J.*, 16, 1976, p. 147-160.
[3] M. BAVIÈRE, R. S. SCHECHTER et W. H. WADE, soumis pour publication au *Journal of Colloid and Interface Science*.
[4] S. C. JONES et K. D. DREHER, *Soc. Pet. Eng. J.*, 16, 1976, p. 161-167.
[5] S. J. SALTER, SPE n° 6843, Fall Meeting A.I.M.E., Denver, Colorado, octobre 1977.
[6] W. C. TOSCH, S. C. JONES et A. W. ADAMSON, *J. Coll. Int. Sc.*, 31, 1969, p. 297-306.

M. B. : *Institut français du Pétrole, Direction de Recherche Gisements*, B.P. n° 311, 92506 *Rueil-Malmaison Cedex;*
W. H. W. et R. S. S. : *Departments of Chemistry and Petroleum Engineering, The University of Texas at Austin, Austin, Texas* 78712.

ÉLECTROCHIMIE. — *Électrode à enzyme spécifique du glucose basée sur la détection ampérométrique de l'hexacyanoferrate II.* Note (*) de **Jean Mahenc** et **Henriette Aussaresses**, transmise par Georges Champetier.

On étudie une électrode à enzyme spécifique du glucose basée sur l'oxydation catalytique du glucose par l'hexacyanoferrate III et la détection par ampérométrie à potentiel constant sur une anode inattaquable de l'hexacyanoferrate II formé.

An enzyme electrode for the assay of glucose is studied. This electrode is based on the catalytic oxidation of glucose by hexacyanoferrate III and the amperometric oxidation of the hexacyanoferrate II produced at an inert electrode kept at a constant potential.

Le dosage du glucose par l'intermédiaire de méthodes électrochimiques a été envisagé sous différents aspects : oxydation directe du glucose ([1], [2]), emploi d'une électrode sélective à enzyme. Dans ce dernier cas, le capteur électrochimique met généralement en œuvre la réaction d'oxydation du glucose par l'oxygène, catalysée par une glucose oxydase

(1) $$C_6H_{12}O_6+O_2+H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_7+H_2O_2.$$

L'enzyme est, soit fixée sur une membrane mise au contact d'un métal inattaquable, soit mise en solution dans un très faible volume, appelé chambre réactionnelle, délimité par une membrane semi-perméable et le métal. La détection est soit potentiométrique, soit ampérométrique; elle s'appuie sur une mesure directe ([3], [4], [5]) ou indirecte ([6], [7]) de l'eau oxygénée produite ou sur la mesure de la variation de la concentration de l'oxygène dissous dans le milieu ([8], [9]).

Quelques études portent également sur la possibilité de remplacement de l'oxygène par la quinone ([10], [11]) ou par l'hexacyanoferrate III [12] et la détection ampérométrique de l'hydroquinone et de l'hexacyanoferrate II formés.

La présente étude concerne la mise au point d'une électrode à enzyme spécifique du glucose basée sur l'oxydation catalytique du glucose par l'hexacyanoferrate III

(2) $$C_6H_{12}O_6+Fe\,(CN)_6^{3-}+H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_7+Fe\,(CN)_6^{4-}+2\,H^+$$

et la détection par ampérométrie à potentiel constant sur une anode de platine, or ou carbone vitreux de l'hexacyanoferrate II formé. Elle se caractérise par la simplicité du montage à deux électrodes mis en œuvre.

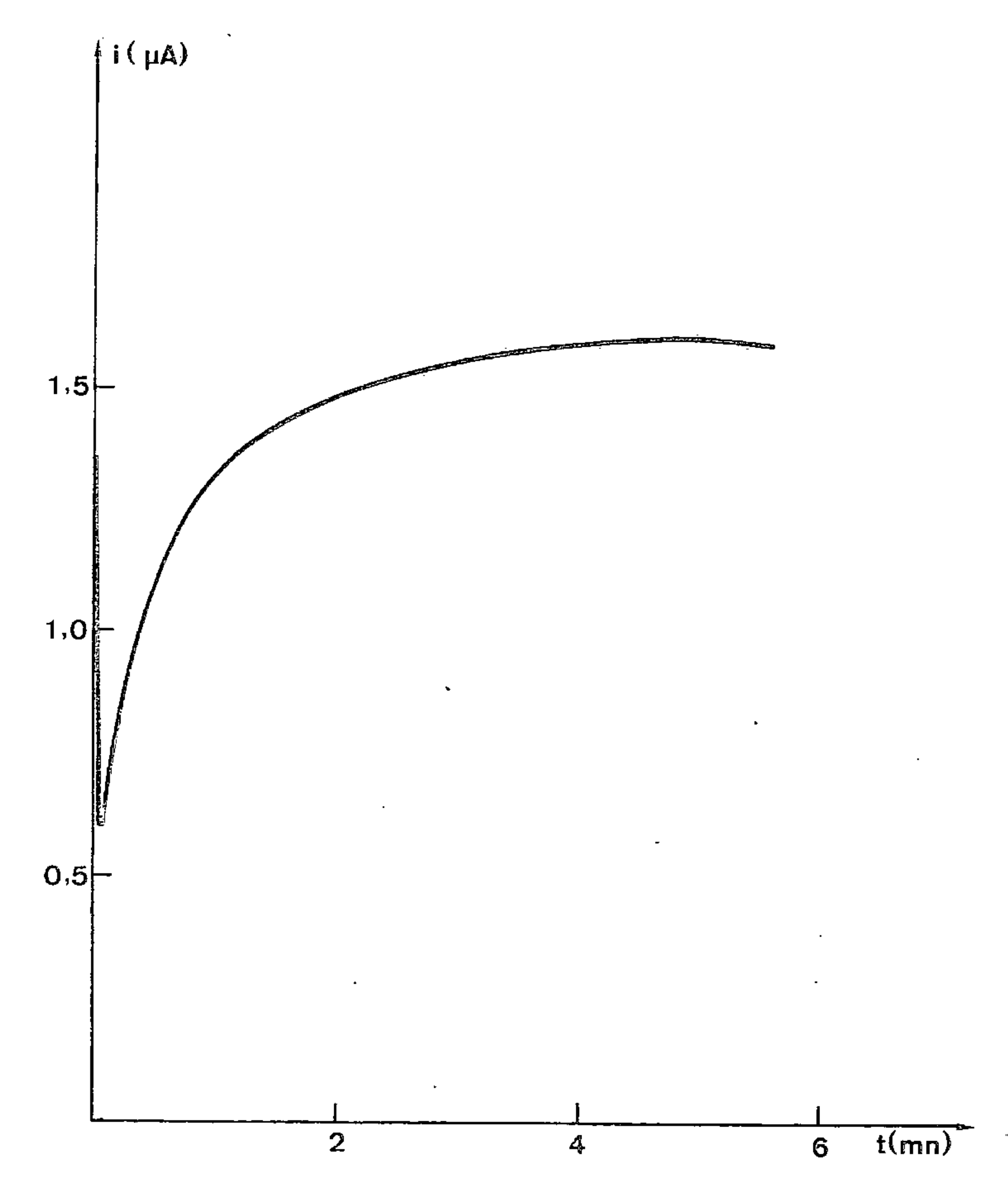
C'est une étude préliminaire à la mise au point d'un dosage continu du glucose et en particulier du glucose sanguin qui mettrait en œuvre le même matériel et la même méthodologie que ceux employés pour le dosage continu du lactate sanguin [13] avec l'électrode à enzyme spécifique de ce métabolite précédemment mise au point [14].

L'électrode est un disque de platine poli de 3 mm de diamètre recouvert d'une membrane semi-perméable en cellophane qui délimite avec le métal une chambre réactionnelle de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur renfermant la glucose oxydase (E.C. 1.1.3.4) en solution dans un milieu tamponné, mélange de phosphate monopotassique et disodique, de pH égal à 7,2 et de force ionique égale à 0,5 M.

Dans la première étape du dosage cette électrode est mise au contact d'une solution d'hexacyanoferrate III de concentration égale à 100 mM et d'azoture de sodium de concentration égale à 10 mM. Ces composés diffusent à travers la membrane vers la chambre

réactionnelle et au bout de quelques secondes se trouvent dans la chambre réactionnelle à leurs concentrations optimales.

L'électrode est ensuite plongée dans la solution de glucose à doser dans laquelle on a pris la précaution d'ajouter de l'hexacyanoferrate III 100 mM. Ce composé se trouve donc toujours en concentration nettement plus élevée que la concentration de l'hexacyanoferrate II formé par la réaction (2) dans la chambre réactionnelle. Compte tenu



Courbe intensité-temps. Concentration en glucose : 3 mM: concentration en hexacyanoferrate III : 100 mM; concentration en azoture de sodium : 10 mM.

des propriétés électrochimiques du couple hexacyanoferrate II/hexacyanoferrate III, le potentiel d'une cathode en platine immergée dans la solution de glucose est indépendant de l'intensité d'électrolyse traversant le circuit électrique.

Le montage électrique est particulièrement simple puisqu'il suffit d'appliquer entre anode et cathode une différence de potentiel de 80 mV à l'aide d'une source de tension stabilisée et de mesurer l'intensité du courant d'électrolyse au cours du temps. Ce montage à deux électrodes est rendu possible parce que le système hexacyanoferrate II/hexacyanoferrate III est rapide sur les matériaux d'électrodes envisagés. Si la concentration en hexacyanoferrate III est suffisamment élevée, le potentiel de la cathode se trouve fixé et celui de l'anode correspond au courant limite d'oxydation de l'hexacyanoferrate II à condition que les électrodes soient faiblement polarisées.

Un exemple de courbe intensité-temps est représenté sur la figure. L'intensité du courant correspondant au maximum de cette courbe est proportionnelle à la concentration du glucose dans la solution à doser, dans la mesure où l'étape lente du processus global est la diffusion du glucose au travers de la membrane semi-perméable. Dans les conditions expérimentales choisies cette relation de proportionnalité est vérifiée dans le domaine de concentration en glucose compris entre 0,5 et 6 mM avec une précision de l'ordre de 5 %.

Moyennant un étalonnage préalable, répété d'autant plus fréquemment que la stabilité du lot d'enzyme utilisé laisse à désirer, cette électrode permet, dans l'état actuel de nos recherches, de doser le glucose dans diverses solutions en des temps de l'ordre de 5 mn. Ces recherches se poursuivent pour augmenter la gamme de concentrations accessibles et diminuer le temps de réponse.

(*) Remise le 15 octobre 1979.

[1] E. Skou, *Electrochim. Acta,* 22, 1977, p. 313.
[2] C. Marincic, J. J. Soeldner, C. K. Colten, J. Giner et J. Morris, *J. Electrochem. Soc.,* 126, (1), 1979, p. 43.
[3] G. G. Guilbault et G. J. Lubrano, *Anal. Chim. Acta,* 60, 1972, p. 254.
[4] G. G. Guilbault et G. J. Lubrano, *Anal. Chim. Acta,* 64, 1973, p. 439.
[5] R. Thevenot et R. Sternberg, *Anal. Chem.,* 51, (1), 1979, p. 96.
[6] H. V. Malmstadt et H. L. Pardue, *Anal. Chem;* 33, 1961, p. 1040.
[7] H. V. Malmstadt et H. L. Pardue, *Clin. Chem.,* 8, 1972, p. 806.
[8] A. H. Kadish, R. L. Litle et J. C. Sternberg, *Clin Chem.,* 14, 1968, p. 116.
[9] J. L. Romette, B. Froment et D. Thomas, *Clin. Chim. Acta,* 95, 1979, p. 249.
[10] D. L. Williams, A. R. Doig et A. Korosi, *Anal. Chem.,* 42, 1970, p. 118.
[11] D. L. Williams, United States Patent, 3770607, novembre 1973.
[12] J. R. Mor et R. Guarnaccia, *Anal. Biochem.,* 79, 1977, p. 318.
[13] H. Durliat, M. Comtat et J. Mahenc, *Anal. Chim. Acta,* 106, 1979, p. 131.
[14] H. Durliat, M. Comtat et J. Mahenc, *J. Electroanal. Chem.,* 66, 1975, p. 73.

Laboratoire de Chimie physique et Électrochimie,
Université Paul-Sabatier (L.A. 192, *C.N.R.S.),*
118, *route de Narbonne,* 31077 *Toulouse.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la décomposition thermique du chromite cuivrique.* Note (*) de **Jean Arsène** et **Michel Lenglet**, présentée par Georges Champetier.

La décomposition thermique de $CuCr_2O_4$ a été étudiée au moyen de l'analyse thermogravimétrique et de la diffraction X en température.

De 900 à 1 125°C, le départ d'oxygène entraîne la formation d'une phase spinelle non stœchiométrique et l'apparition progressive de $CuCrO_2$ (à 1 125°C, $\Delta m = 0{,}20\ \%$). Aux températures supérieures à 1 125°C, la décomposition s'effectue selon la réaction : $2\ CuCr_2O_4 \rightarrow 2\ CuCrO_2 + Cr_2O_3 + 1/2\ O_2$.

The thermal decomposition of $CuCr_2O_4$ has been studied by ATG and X ray-diffraction in temperature. Between 900 and 1,125°C, $CuCr_2O_4$ decomposes into a non stoichiometric spinel phase and copper (I) chromite $CuCrO_2$ (at 1,125°C, $\Delta m = 0{,}20\ \%$). Above 1,125°C, the dissociation occurs according to the reaction: $2\ CuCr_2O_4 \rightarrow 2\ CuCrO_2 + Cr_2O_3 + 1/2\ O_2$.

En cherchant à approfondir la structure actuellement controversée du chromite cuivrique, nous avons été amenés à préciser son domaine de stabilité et à suivre sa décomposition. Stroupe [1] propose le schéma de décomposition suivant au-dessus de 900°C : $2\ CuCr_2O_4 \rightarrow 2\ CuCrO_2 + Cr_2O_3 + 1/2\ O_2$ (I). En présence de CuO, la décomposition s'amorce dès 825°C et il n'y a pas apparition de Cr_2O_3 [2].

Le but de cette Note est l'établissement du mécanisme de décomposition de ce composé qui existe sous deux variétés cristallines : quadratique (groupe d'espace $I\,4_1/a\,m\,d$) à basse température, cubique spinelle (groupe d'espace $F\,d\,3\,m$) aux températures supérieures à 550°C [3]. L'étude a été réalisée au moyen des techniques suivantes : trempe, analyse thermogravimétrique et diffraction des rayons X en température. $CuCr_2O_4$ est préparé par voie sèche [3] ou par la méthode des précurseurs amorphes [4]. Signalons au sujet de cette dernière méthode que les conditions optimales pour la décomposition du précurseur nous paraissent être un recuit de 4 h à 600°C.

L'analyse thermogravimétrique utilisée en méthode dynamique indique que la perte de masse à l'air s'effectue en deux stades : de 800 à 1 125°C, elle varie très régulièrement pour atteindre à 1 125°C une valeur de l'ordre de 0,20 % correspondant à un taux de décomposition de 6 %; au-dessus de 1 125°C, elle devient très rapide et tend très vite vers la valeur théorique 3,45 % (*fig.* 1 *a*).

L'étude en diffraction X à haute température (*fig.* 1 *b*) révèle trois étapes dans le processus de décomposition (tableau).

TABLEAU

Températures (°C)	900	950	1 000	1 100	1 150	1 200
Phase spinelle non stœchiométrique	×	×	×	×	×	×
$CuCrO_2$			×	×	×	×
Cr_2O_3					×	×

Hormis un décalage de température inhérent aux conditions expérimentales, les essais de diffraction X en température et ceux de trempe aboutissent aux mêmes conclusions. La phase spinelle observée au-dessus de 900°C ne pouvant être maintenue en état métastable par trempe, les diagrammes de diffraction X des échantillons trempés révèlent une phase quadratique et les phases résultant de la décomposition.

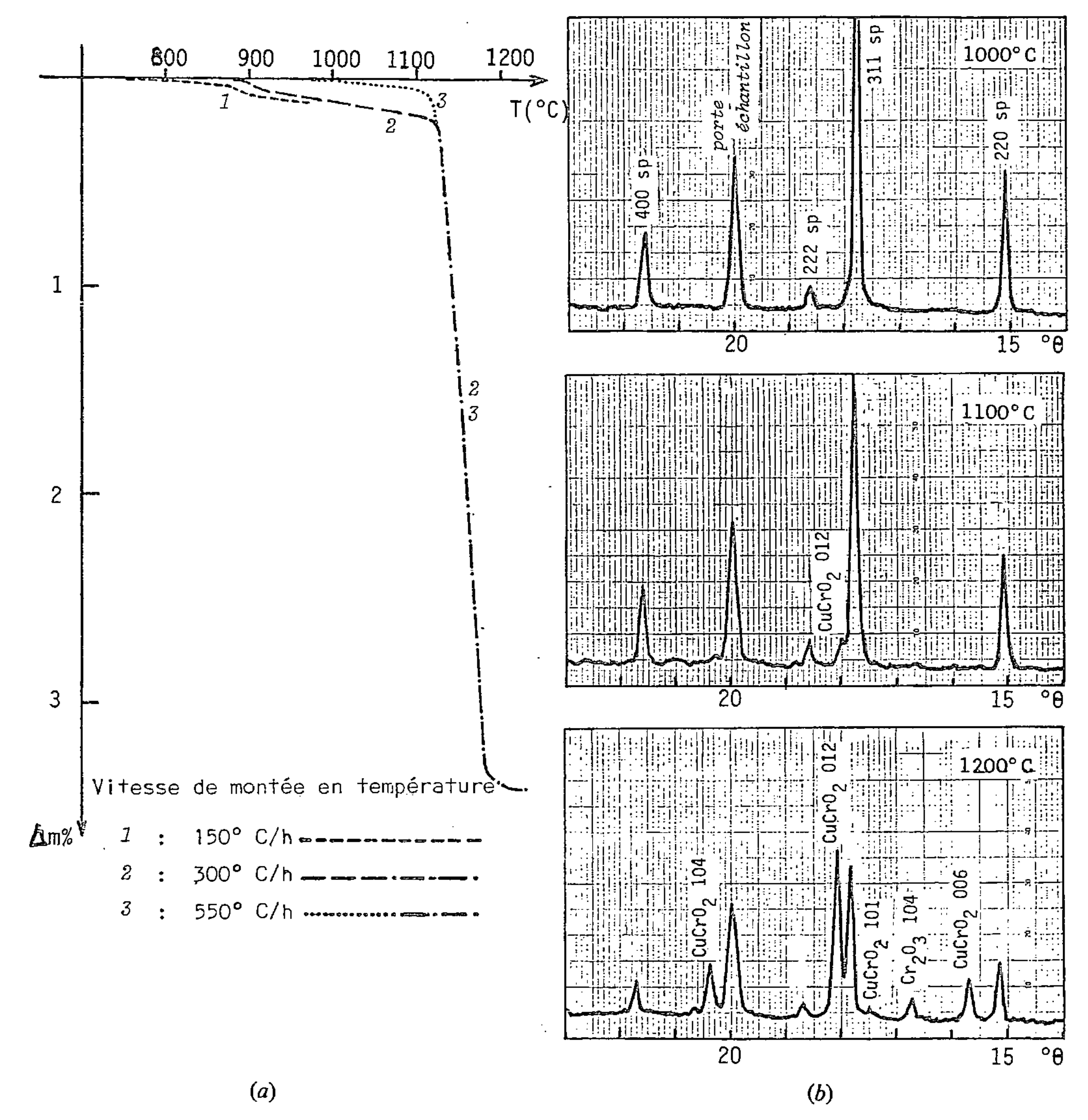


Fig. 1. — (*a*) Courbes d'analyse thermogravimétrique de $CuCr_2O_4$.
(*b*) Étude par diffraction X en température du processus de décomposition de $CuCr_2O_4$.

Étudiant en ATG la décomposition du chromate de cuivre, Goreaud [2] précise que le mélange $CuO + CuCr_2O_4$, conduit entre 825 et 900°C à la formation du chromite cuivreux selon la réaction $CuCr_2O_4 + CuO \rightarrow 2\ CuCrO_2 + 1/2\ O_2$ (II).

Ceci nous a amenés à compléter l'étude précédente en recherchant le rôle des différents composés susceptibles d'intervenir directement ou non dans le processus de décomposition. L'étude des mélanges $CuO + CuCr_2O_4$ a permis de préciser le mécanisme de la décomposition thermique du chromite cuivrique.

La figure 2 *a* montre l'évolution des courbes d'analyse thermogravimétrique limitées à 1 100°C pour différents mélanges $CuCr_2O_4 + CuO$. La perte de masse relative au mélange 90 % $CuCr_2O_4$ + 10 % CuO (courbe 3, *fig.* 2 *a*) s'effectue en deux étapes séparées par un palier s'étendant de 1 000 à 1 125°C. La perte observée à 1 000°C (point A), 0,68 % correspond à celle impliquée par la réaction II; à 1 200°C, Δm se stabilise vers 3,65 %

conformément au premier mécanisme. Les diagrammes de diffraction X (*fig.* 2 *b*) correspondant aux différents stades de la décomposition représentés par les points A et B de la courbe d'ATG du mélange 90 % $CuCr_2O_4$ + 10 % CuO confirment l'hypothèse faite

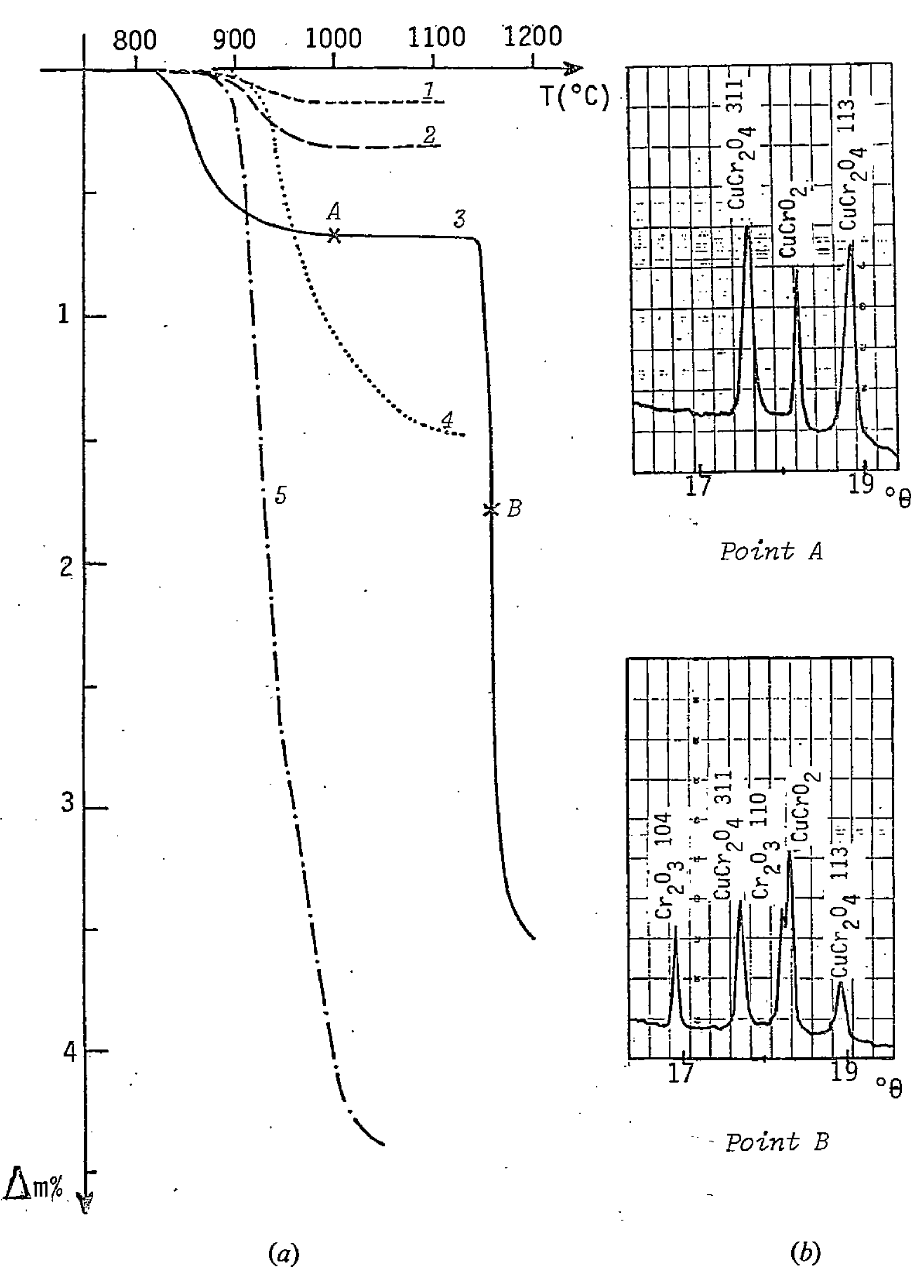


Fig. 2. — (*a*) Analyse thermogravimétrique de mélanges x CuO + 1 $CuCr_2O_4$. (1) $x = 0{,}02$; (2) $x = 0{,}05$; (3) $x = 0{,}11$; (4) $x = 0{,}2$; (5) $x = 0{,}6$. (*b*) Évolution du diagramme de diffraction à différents stades de la décomposition (A, B, courbe 3 de la figure 2 *a*).

pour interpréter la décomposition du mélange : Cr_2O_3 n'apparaît que dans le deuxième stade; à 1 000°C, on observe une phase quadratique et $CuCrO_2$ qui se forme entre 850 et 950°C selon la réaction II. Le déplacement des courbes d'analyse thermogravimétrique observé sur la figure 2 *a* rend compte de l'importance croissante du mécanisme II lorsque la teneur en CuO croît.

En conclusion, cette étude permet de proposer le mécanisme suivant pour la décomposition thermique de $CuCr_2O_4$: dans un premier temps, un équilibre s'établit conduisant à la formation d'un phase spinelle non stœchiométrique qui peut être une solution solide

$CuCr_2O_4$-$CuCr_5O_8$. La perte d'oxygène est accompagnée de l'apparition de CuO qui réagit avec le chromite cuivrique pour donner naissance à $CuCrO_2$. Aux températures supérieures à 1 125°C, c'est le mécanisme proposé par Stroupe [1] qui s'impose. Le fait qu'aucune densification des produits ne se manifeste explique la réversibilité des réactions.

(*) Remise le 22 octobre 1979, acceptée le 29 octobre 1979.

[1] J. D. Stroupe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 59.
[2] L. Walter-Levy et M. Goreaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 830.
[3] J. Arsène, M. Lenglet, A. Erb et P. Granger, *Rev. Chim. min.*, 15, 1978, p. 318.
[4] P. Courty, B. Belmon, C. Marcilly et A. Sugier, Brevet belge, n° 735.476, 1969.

Laboratoire de Chimie minérale, I.N.S.C.I.R.,
Faculté des Sciences, B.P. n° 8, 76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Une méthode simple de* $N_1.N_3$*-dialkylation sélective de la tétrahydro-*1.2.3.4 *dioxo-*2.4 *quinazoline en catalyse par transfert de phase.* Note (*) de

Mir Hedayatullah, transmise par Georges Champetier.

L'alkylation du dianion pyrimidique ambident dérivé de la tétrahydro-1.2.3.4 dioxo-2.4 quinazoline au moyen du sulfate de méthyle et d'halogénures d'alkyle, en catalyse par transfert de phase, en milieu hétérogène, permet de synthétiser sélectivement les dérivés $N_1.N_3$-dialkylés correspondants avec de hauts rendements.

Alkylation of the ambident pyrimidic dianion derived from 1,2,3,4-*tetrahydro*-2,4-*dioxo-quinazoline with methyl sulfate and alkyl halides, by phase transfer catalysis, in a heterogenic medium, permits the selective high yield synthesis of the corresponding* $N_1.N_3$*-dialkyl derivatives.*

L'alkylation des pyrimidines dont on connaît l'intérêt biologique a suscité de nombreux travaux ([1]-[13]).

A notre connaissance, il n'existe aucun travail sur l'alkylation en catalyse par transfert de phase de dianions pyrimidiques ambidents susceptibles de conduire à six isomères N.N, N.O ou O.O-dialkylés théoriquement possibles.

Dans cette Note, nous mettons l'accent plus particulièrement sur les possibilités de dialkylations sélectives qu'offre cette technique dont l'importance en synthèse organique en général ([14]-[16]) et en série hétérocyclique en particulier ([16]-[19]) ne cesse de croître.

Nous nous sommes proposé de l'appliquer, dans un premier temps, à l'alkylation d'une pyrimidine importante, la tétrahydro-1.2.3.4 dioxo-2.4 quinazoline ou benzo-5.6 uracile **1**, dont le squelette de base se rencontre dans la structure de nombreuses substances naturelles et synthétiques d'intérêt biologique ([20], [21]).

Nous avons observé que le composé **1**, en solution alcaline aqueuse, traitée indifféremment par un sulfate ou par des halogénures d'alkyle, dans le chlorure de méthylène ou dans le benzène, en présence de bromure de tétra-*n*-butylammonium, entre 20 et 60°, donne naissance aux dérivés $N_1.N_3$-dialkylés correspondants avec de hauts rendements.

$$\mathbf{1} \xrightarrow[(n\text{-}C_4H_9)_4N^+Br^-]{NaOH,\ RX\ ou\ (R)_2SO_4} \mathbf{2}$$

2 *a* : $R=CH_3$
2 *b* : $R=C_2H_5$
2 *c* : $R=n-C_3H_7$
2 *d* : $R=C_6H_5-CH_2$

En ce qui concerne l'influence des principaux facteurs qui conditionnent le déroulement de ces réactions, lors d'une première série d'essais, nous avons noté qu'en opérant dans les conditions habituelles d'alkylation, en présence d'agent de transfert de phase avec l'emploi d'une solution d'hydroxyde de sodium à 50 %, la marche de la réaction est entravée par le manque de contact avec la phase organique, dû à la formation d'un mélange pâteux très difficile à agiter comme cela a déjà été signalé dans l'alkylation des hydroxy-quinoléines [19]. En fait, dans la suite de nos essais, les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant une solution de NaOH à 10 %.

Dans une deuxième série d'essais, il nous est apparu que les rendements en dérivés dialkylés s'accroissent à mesure qu'augmente la quantité de catalyseur. Ainsi par exemple,

dans la réaction avec le bromure d'éthyle, en maintenant les autres facteurs constants et en utilisant 4 fois plus de catalyseur, les rendements en dérivé diéthylé passent de 23 à 92 %. Dans les mêmes conditions, avec le sulfate de méthyle, l'augmentation du rendement est plus faible puisqu'il passe de 82 à 88 %.

Il est très important de signaler que les mêmes essais effectués dans des conditions identiques mais en absence de catalyseur, ne fournissent le dérivé dialkylé que dans le cas du sulfate de méthyle avec des rendements ne dépassant pas 5 %. Dans les autres cas, aucune dialkylation n'est détectée; ce qui confirme, pour la réaction catalytique, un mécanisme faisant intervenir un réel transfert de phase.

Par ailleurs, grâce à des essais comparatifs effectués dans le benzène et dans le chlorure de méthylène, nous avons montré que dans l'ensemble, c'est ce dernier qui constitue le meilleur solvant d'alkylation en phase hétérogène de l'uracile **1** notamment lorsque l'agent alkylant est le sulfate de méthyle (les dérivés dialkylés ainsi formés sont plus solubles dans CH_2Cl_2 que dans C_6H_6). Toutefois, avec les halogénures d'alkyle, l'emploi du benzène comme solvant conduit à des résultats similaires comme le montre le tableau dans lequel nous avons consigné les faits saillants de cette étude.

TABLEAU

*Alkylation de la tétrahydro-*1.2.3.4 *dioxo-*2.4 *quinazoline en catalyse par transfert de phase*

Agent alkylant	Solvant	T (°C)	Composé formé	Rendement (%)	F (°C)
CH_3Br	CH_2Cl_2	20	**2** *a*	91	166 (eau)
$(CH_3)_2SO_4$	CH_2Cl_2	40	**2** *a*	88	166 (eau)
C_2H_5Br	C_6H_6	60	**2** *b*	92	113 (cyclo-hexane)
n-C_3H_7Br	C_6H_6	60	**2** *c*	84	(*)
C_6H_5-CH_2Cl	C_6H_6	60	**2** *d*	95	123 (éthanol)

(*) Liquide, chromatographié sur colonne de silice (éluant : $CHCl_3$). Les structures des dialkyl-quinazolinones synthétisées dans ce travail ont été confirmées par analyse élémentaire, spectroscopies infrarouge, ultraviolette et de RMN.

En conclusion, l'application de la catalyse par transfert de phase à l'alkylation de la pyrimidine **1**, constitue, tant par sa simplicité que par sa grande sélectivité, une excellente et nouvelle méthode permettant de synthétiser dans des conditions douces et avec de hauts rendements, les dialkyl-1.3 tétrahydro-1.2.3.4 dioxo-2.4 quinazolines dont peu de représentants étaient accessibles par les techniques classiques [20 *a*], avec de faibles rendements d'ailleurs.

MODE OPÉRATOIRE. — A une suspension de 0,01 mole de **1** dans 50 ml de NaOH à 10 %, on ajoute 0,004 mole de bromure de tétra-*n*-butylammonium et 0,03 mole d'agent alkylant (halogénure ou sulfate d'alkyle) dissous dans 30 ml de CH_2Cl_2 ou de C_6H_6. On agite fortement ce mélange hétérogène, selon les cas, à 20, 40 ou 60°. Au bout de 1 h, la totalité du solide passe en solution. On poursuit l'agitation pendant 5 h à la même température puis on décante la phase organique, extrait la solution aqueuse avec 2 portions de 50 ml du solvant de réaction et sèche les solutions organiques sur $MgSO_4$. On évacue le solvant sous

vide et purifie le résidu par recristallisation ou par chromatographie sur colonne. Les spectres de RMN des résidus bruts ne révèlent la présence d'aucun autre isomère N.O ou O.O-dialkylé.

(*) Remise le 12 novembre 1979.

[1] G. E. HILBERT et T. B. JOHNSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 2001.
[2] G. SHAW et R. N. WARRENER, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 50.
[3] N. J. LEONARD et T. FUJII, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3719.
[4] E. WITTENBURG, *Chem. Ber.*, 99, 1966, p. 2380.
[5] W. W. ZORBACH et R. S. TIPSON, *Synthetic Procedures in Nucleic Acid Chemistry*, Interscience, 1968, p. 3, 13, 28, 98.
[6] K. YAMAUCHI et M. KINOSHITA, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1973, p. 391.
[7] D. H. R. BARTON, C. J. R. HEDGCOCK, E. LEDERER et W. MOTHERWELL, *Tetrahedron Letters*, 1979, p. 279.
[8] H. BREDERECK, H. G. VON SCHUH et A. MARTINI, *Chem. Ber.*, 83, 1950, p. 201.
[9] B. C. PAL, *Biochemistry*, 1, 1962, p. 558.
[10] J. W. JONES et R. K. ROBINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1914.
[11] K. YAMAUCHI, M. HAYASHI et M. KINOSHITA, *J. Org. Chem.*, 40, 1975, p. 385.
[12] J. L. WONG et D. S. FUCHS, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 848.
[13] K. K. OGILVIE, S. L. BEAUCAGE et M. F. GILLEN, *Tetrahedron Letters*, 1978, p. 1663.
[14] J. DOCKS, *Synthesis*, 1973, p. 441.
[15] E. V. DEHMLOV, *Angew. Chem., Intern. Ed. Engl.*, 13, 1974, p. 170.
[16] W. P. WEBER et G. W. GOKEL, *Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis*, Springer-Verlag, 1977; M. MAKOSZA, *Pure Appl. Chem.*, 43, 1975, p. 439; H. J. M. DOU, *L'actualité chimique*, mai 1978, p. 7.
[17] H. J. M. DOU, P. HASSANALY et J. METZGER, *J. Heterocyclic Chem.*, 14, 1977, p. 321.
[18] H. J. M. DOU, R. GALLO, P. HASSANALY et J. METZGER, *J. Org. Chem.*, 42, 1977, p. 4275 et les références citées.
[19] J. RENAULT, P. MAILLIET, J. BERLOT et S. RENAULT, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 199.
[20] D. J. BROWN, *Heterocyclic Compounds, Fused Pyrimidines*, part. I, *Quinazolines*, W. L. F. ARMAREGO, éd., Interscience, 1967; (*a*) [20], p. 130.
[21] A. H. AMIN, D. R. MEHTA et S. S. SAMARTH, *Progress in Drug Research*, 14, 1972, p. 218.

Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes
de l'Université de Paris-VII, associé au C.N.R.S.,
1, rue Guy-de-la-Brosse, 75005 Paris.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction chimique de la phénylbenzamidine et de ses homologues pyridiques*. Note (*) de **Jean-François Boyer, Jean-Michel Vierfond** et **Marcel Miocque**, présentée par Henri Normant.

La réduction chimique (sodium/éthanol) de la phénylbenzamidine et de ses homologues pyridiques est étudiée : la formation de *gem*-diamines intermédiaires est confirmée par étude spectrographique ; ces composés conduisent par perte d'un ion amidure, à des imines qui sont immédiatement réduites. La réduction de l'hétérocycle, bien plus difficile que celle de la fonction amidine, n'est observée que dans la série 2-pyridique et avec des conditions opératoires énergiques.

Chemical reduction by means of sodium-ethanol couple has been studied in the case of benzamidine and its homologs in the pyridine series. The formation of non isolable gemdiamines as intermediates is supported by spectrographic data. By loss of an amide ion, the gemdiamines lead to imino derivatives that are immediately reduced. Heterocyclic rings are more resistant than the amidine function and their reduction is observed only under more drastic experimental conditions.

L'emploi des amidines de type **1** comme intermédiaires en série de la phénanthridine nous a amenés à étudier certains aspects de la réduction chimique de la benzamidine **1** *a* et de ses homologues pyridiques.

$$\mathrm{Ar-\overset{\displaystyle NH_2}{\overset{|}{C}}=N-Ar'} \qquad \mathbf{1}$$

1 *a*, $Ar=Ar'=C_6H_5$. **1** *b*, Ar=pyridyl-2; $Ar'=C_6H_5$. , **1** *c*, Ar=pyridyl-3; $Ar'=C_6H_5$. **1** *d*, Ar=pyridyl-4; $Ar'=C_6H_5$.

La réduction des amidines par le sodium dans l'éthanol, étudiée d'abord par Merling [1], puis par Ruzicka et Schinz [2], a été développée par Birch et coll. [3] qui ont également utilisé comme solvant l'ammoniac liquide.

Ces auteurs, hydrolysant les mélanges réactionnels en présence d'un acide fort, obtenaient généralement, comme seuls produits, des aldéhydes issus de la décomposition d'une *gem*-diamine hypothétique **2** et le travail de Birch est essentiellement orienté vers l'obtention d'aldéhydes. Le schéma global de ces réactions est le suivant :

$$\mathbf{1}\,a \xrightarrow[\text{EtOH}]{\text{Na}} \left[\mathrm{C_6H_5-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{\displaystyle NH_2}{\overset{|}{C}}}}-NH-C_6H_5}\right] \xrightarrow[H_2O]{H^{\oplus}} C_6H_5-CHO. \qquad \mathbf{2}$$

Nous avons étudié la réduction par le sodium dans l'éthanol des amidines **1** *b*, **1** *c* et **1** *d*, en reprenant également le composé **1** *a* afin de situer nos résultats par rapport à ceux de Birch [3].

Trois protocoles ont été mis en œuvre :

(A) traitement des amidines par le sodium en excès, à température ordinaire (0,12 at. de sodium/0,01 mole d'amidine/150 ml d'éthanol);

(B) conditions de la technique A, à température de l'ébullition durant 1 h;

(C) conditions de la technique B en milieu plus concentré (15 ml d'éthanol au lieu de 150).

Les trois protocoles comportent une hydrolyse finale par simple addition d'eau, à l'exclusion de tout acide. Les produits stables formés au cours de ces expériences ont été isolés par chromatographie sur colonne. Ce sont essentiellement des arylméthylanilines de type **3** et un de leurs dérivés hydrogénés au noyau hétérocyclique **4** *b*. Ils sont regroupés dans le tableau.

TABLEAU

$R-CH^2-NH-Ar$

R	Ar	N°	Infrarouge ([a]) (cm^{-1})	^1H RMN ([b]) (parties par million, *n* protons, attribution)	Rdt (%) ([c]) A	B	C
Phényle........	C_6H_5	3 *a*	–	Massif 7 à 7,5 (7 H aromatiques), massif 6,5 à 6,9 (3 H aromatiques) singulet 4,3 (2 H), singulet 4 (1 H échangeable D_2O) NH.	0	10	40
Pyridyl-2.......	C_6H_5	3 *b*	3 300 (NH)	Doublet à 8,6 (1 H), massif 7 à 7,8 (5 H aromatiques), massif 6,6 à 6,9 (3 H aromatiques), singulet 4,6 (1 H échangeable D_2O) NH, singulet 4,45 (2 H) $-CH_2$.	9	–	–
Pyridyl-3........	C_6H_5	3 *c*	3 260 (NH)	Doublet à 7,7 (2 H), massif 7 à 7,5 (4 H aromatiques), massif 6,5 à 6,9 (3 H aromatiques), singulet 4,45 (1 H échangeable D_2O) NH, singulet 4,35 (2 H).	0	1	0
Pyridyl-4.......	C_6H_5	3 *d*	3 260 (NH)	Doublet à 8,6 (2 H), massif 7 à 7,45 (4 H aromatiques), massif 6,5 à 6,9 (3 H aromatiques), singulet 4,35 (3 H) $-CH_2-$.	6	8	32
Pipéridyl-2......	C_6H_5	4 *b*	3 270 (NH)	Massif 6,5 à 7,3 (5 H aromatiques), singulet 4,0 (1 H échangeable D_2O) NH (aniline), singulet 1,8 (1 H échangeable D_2O) NH (pipéridique), massif 2,5 à 3,15 (5 H), massif 1 à 1,8 (6 H).	–	22	28

([a]) Appareil « Perkin Elmer 177 » (KBr).

([b]) Appareil « Varian T 60 », solvant $CDCl_3$, référence TMS.

([c]) Rendements obtenus lors du traitement des amidines **1** *a*, **1** *b*, **1** *c* et **1** *d* selon les techniques A, B et C.

Quelques composés d'intérêt moindre ont, en outre, été isolés :

– du benzaldéhyde (2 %) formé lors de la réduction de la phénylbenzamidine (méthode B), sans doute par hydrolyse de la *gem*-diamine transitoire;

– du N-phénylpicolylamide (1 %) obtenu lors de la réduction [méthode (A)] de la N-phényl pyridyl-2 amidine.

On remarque que la fonction amidine est toujours réduite préférentiellement aux autres systèmes. Dans le cas de l'amidine **1** *b*, dérivée de la 2-pyridine, le traitement à chaud entraîne en outre une réduction du système hétérocyclique avec formation du dérivé **4** *b*.

L'obtention des composés du type **3** est explicable par l'expulsion d'un ion amidure par la forme anionique de la *gem*-diamine **2**; l'imine formée **2'**, très rapidement réduite, n'est pas isolable.

$$\left[C_6H_5-\underset{H}{\overset{NH_2}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-\overset{\ominus}{N}-C_6H_5 \leftrightarrows C_6H_5-\underset{H}{\overset{\ominus NH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-NH-C_6H_5 \leftrightarrows C_6H_5-\underset{\ominus}{\overset{NH_2}{\overset{|}{C}}}-NH-C_6H_5 \right]$$

$$\downarrow -\overset{\ominus}{N}H_2$$

$$[C_6H_5-CH=N-C_6H_5] \xrightarrow{2\,Na} [C_6H_5-\overset{\ominus}{C}H-\overset{\ominus}{N}-C_6H_5] \xrightarrow{EtOH} C_6H_5-CH_2-NH-C_6H_5$$

2' — **3**

Pour argumenter ce mécanisme, nous avons étudié les différents stades de cette réaction. Le déroulement de la réduction par le sodium de l'amidine **1** *a* (méthode (B)] a été étudié par spectrographie; le milieu réactionnel refroidi est extrait par $CDCl_3$ et on enregistre les spectres de RMN de l'extrait.

En ^1H RMN, on observe une modification dans la région des protons aromatiques et l'apparition de deux protons benzyliques ($\delta = 4{,}1.10^{-6}$). Les éléments caractéristiques de ce spectre sont superposables à ceux du spectre de la benzylaniline 3 *a*.

En ^{13}C RMN, on constate semblablement la disparition du signal lié au carbone amidinique, l'apparition d'un signal de carbone benzylique de déplacement chimique (49.10^{-6}) identique à celui observé dans la benzylaniline 3 *a*, ainsi que d'un signal à $61{,}7.10^{-6}$ qui correspond problablement au carbone

$$\begin{array}{c} N\!< \\ | \\ -C-N\!< \\ | \end{array}$$

de la *gem*-diamine.

On peut donc penser que la réduction des amidines **1** est très rapide, ainsi que celle des imines de type **2'** qui ne peuvent, de ce fait, être mises directement en évidence. Toutefois, une expérience très voisine apporte un argument indirect en faveur de la formation d'un composé de ce type.

L'amidine chlorée **5**, traitée par le sodium en excès dans l'ammoniac liquide, donne naissance, entre autres composés, au dérivé tricyclique **7** dont la formation s'explique par un intermédiaire **6** qui a subi, outre une réduction partielle du noyau pyridique, une désamination avec formation d'imine :

Cl, N, N, NH_2 — **5** ⟶ [Cl, N, H, N — **6**] ⟶ 1, 2, 3, 4, 5 N, 6, 7 N H, 8, 9, 10 — **7**

Le composé **7**, isolé par chromatographie sur colonne avec un rendement de l'ordre de 1 %, présente les caractéristiques spectrographiques suivantes :

— en ^1H RMN ($CDCl_3$), massif à $2,0.10^{-6}$ (2 protons; CH_2 en 9); triplet à $2,9.10^{-6}$ (2 protons; CH_2 en 10); triplet à $3,25.10^{-6}$ (2 protons; CH_2 en 8); massif à $4,0.10^{-6}$ (1 proton échangeable; NH); massif de 7,15 à $8,0.10^{-6}$ (4 protons aromatiques); singulet à $8,25.10^{-6}$ (CH en 7);

— en infrarouge (KBr), une bande à 3 300 cm^{-1} confirme la présence d'un groupement NH.

Au total, notre étude de la réduction d'un groupe d'amidines par le couple sodium/éthanol vient compléter les observations antérieures de Birch et coll. [3] : alors que ces auteurs achevaient leurs réactions par hydrolyse acide et ne s'intéressaient qu'aux aldéhydes formés à partir des *gem*-diamines intermédiaires, nous avons mis en évidence un comportement très différent d'un groupe de *gem*-diamines non isolables et évoluant spontanément en milieu basique avec perte d'un ion amidure et formation d'imines qui sont rapidement réduites.

(*) Remise le 8 octobre 1979.

[1] G. Merling, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 41, 1908, p. 2064.
[2] L. Ruzicka et H. Sching, *Helv. Chim. Acta*, 23, 1940, p. 959.
[3] A. J. Birch, J. Cymerman-Craig et M. Slaytor, *Chem. and Ind.*, 1954, p. 1559.

J.-F. B. et M. M. : *Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie*, 3, rue *Jean-Baptiste-Clément*, 92290 *Châtenay-Malabry*.

J.-M.V. : *Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie*, 34, *rue du Jardin-des-Plantes*, 86000 *Poitiers*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation d'alcools alléniques. Synthèse de dihydro-5.6 2H-pyrannes.* Note (*) de **Jacques Grimaldi** et **Antoine Cormons,** présentée par Henri Normant.

L'action de BF_3, $2H_2O$ en solution dans le méthanol, sur des alcools β-alléniques conduit à des dihydro-5.6 2H-pyrannes.

β-allenic alcohols treated by methanolic solution of BF_3, $2H_2O$ *yield* 5,6*-dihydro-2H-pyrans.*

Plusieurs exemples de cyclisation d'alcools alléniques sont signalés dans la littérature, notamment dans le cas d'alcools α-alléniques, en milieu acide [1], basique [2], en présence de sels d'argent [3] ou de sels mercuriques [4], d'alcools β-alléniques en milieu acide [5] ou basique [6] et, tout récemment, d'alcools α et β-alléniques en présence de sels d'argent [7].

Nous avons montré dans une étude précédente [8] que l'action de BF_3, $2H_2O$ sur des acides β-alléniques de structure $\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>C=C=CH-C(CH_3)_2-COOH$ (avec R_1 et R_2 = groupements alkyle) conduisait, par suite d'une cyclisation intramoléculaire, à des δ-lactones β-éthyléniques. Traités dans des conditions identiques, les alcools β-alléniques **1** permettent d'obtenir des dihydro-5.6 2H-pyrannes **2**. Comme pour les acides β-alléniques, ce résultat s'explique si l'on admet que BF_3 polarise une double liaison du système allénique [9], qui devient alors apte à subir une attaque nucléophile de la part d'un doublet de l'oxygène fonctionnel.

```
                δ-            BF3-                         H       H
R1  δ+ BF3                     \                            \     /
  >C=C=CH                      C=CH                          C=C
R2  ↑    \   CH3          R1  /    \   CH3              R1  /   \    CH3
    \     C<          ───►  C   +   C<          ───►      C       C<
     Ö—CH    CH3          R2  \O-CH/   CH3              R2  \O-CH/   CH3
    H    \                    H    \                           \
          R3                        R3                          R3

        1                                                      2
```

Les groupements alkyle R_1 et R_2 sont nécessaires à la cyclisation ; en effet dans le cas où $R_1=H$ et $R_2=CH_3$, la réaction n'a pas lieu.

En présence de BF_3, $2H_2O$, la réaction de cyclisation s'applique aussi aux homologues α (synthèse aisée de dihydro-2,5 furanne à partir de l'alcool α-allénique $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C=C=CH-CH_2OH$) (¹), par contre les essais effectués sur un alcool γ-allénique ($\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C=C=CH-(CH_2)_2-C(CH_3)_2OH$) (¹) n'ont pas jusqu'à présent donné de résultat.

Les alcools β-alléniques **1** ont été obtenus à partir d'aldéhydes β-alléniques dont la synthèse est aisée [10]; ils sont ensuite traités par BF_3, $2H_2O$ en milieu méthanolique [11]. Les dihydro-5,6 2H-pyrannes **2** suivants ont été obtenus avec un rendement moyen de 60 % :

2 *a* $R_1=R_2=CH_3$; $R_3=H$; **2** *c* $R_1-R_2=-(CH_2)_5-$; $R_3=H$

2 *b* $R_1=CH_3$; $R_2=C_2H_5$; $R_3=H$; **2** *d* $R_1=R_2=R_3=CH_3$;

2 *e* $R_1=R_3=CH_3$; $R_2=C_2H_5$.

Ces produits ont été purifiés par CPV (colonne « Reoplex » à 15 % sur « Chromosorb P », chauffée à 130°C). Leur identification repose sur l'étude de leurs données spectroscopiques (infrarouge et RMN).

En infrarouge, on note surtout la disparition des bandes d'absorption caractéristiques du système allénique $\left(\nu_{as}\ \gt C=C=C\lt \text{ vers } 1\,970\ \text{cm}^{-1}\right)$ et de la fonction alcool (ν_{OH} vers 3 330 cm^{-1}) et la présence d'une forte absorption vers 1 075 cm^{-1} (vibration de valence ν_{C-O}). Le tableau résume les données RMN (les déplacements chimiques δ par rapport au TMS sont exprimés en parties par million, les constantes de couplage J en hertz, CCl_4 est utilisé comme solvant).

TABLEAU

```
          (a)
         H   H
          \ /
          C=C
    R1   /   \   CH3
(d)   >C       C<      (b)
    R2   \O-C/   CH3
            | \
            H  R3
          (c)
```

	$H_{(a)}$	$H_{(b)}$	$H_{(c)}$	$H_{(d)}$
$R_1=R_2=CH_{3(d)}$; $R_3=H_{(c)}$ **2** *a*	Singulet à 5,43	Singulet à 0,99	Singulet à 3,37	Singulet à 1,21
$R_1=CH_{3(d)}$; $R_2=CH_{2(d')}-CH_{3(d'')}$ $R_3=H_{(c)}$ **2** *b*	Système AB de 5,28 à 5,66 J=10	2 Singulets à 1,03 et 0,94 –	Singulet à 3,40 –	Singulet à 1,16 –
	[$H_{(d')}$ quadruplet à 1,50; $H_{(d'')}$ triplet à 0,87; J=6,8]			
$R_1-R_2=-(CH_{2(d)})_5-$ $R_3=H_{(c)}$ **2** *c*	Singulet à 5,51	Singulet à 1,00	Singulet à 3,41	Massif à 1,50
$R_1=R_2=CH_{3(d)}$; $R_3=CH_{3(c')}$ **2** *d*	Singulet à 5,36 –	Singulet à 0,87 –	Quadruplet à 3,45 J=6,3	Singulet à 1,18 –
	[$H_{(c')}$ doublet à 1,02; J=6,3]			
$R_1=CH_{3(d)}$; $R_2=CH_{2(d')}-CH_{3(d'')}$ $R_3=CH_{3(c')}$ **2** *e*	Système AB de 5,22 à 5,62 J=10	Singulet à 0,88 –	2 quadruplets superposés à 3,47 et 3,62 J=6,5	$H_{(d)}$, $H_{(d'')}$ et $H_{(c')}$ ensemble de pics entre 0,7 et 1,15
	[$H_{(d')}$: quadruplet perturbé à 1,45, J=6,8]			

Les intensités intégrées sont en accord avec la structure proposée. Dans le cas du composé **2** *e* l'existence de deux isomères est confirmée particulièrement au niveau du proton $H_{(c)}$ qui se présente sous forme de deux quadruplets légèrement décalés dont les intensités sont équivalentes.

L'action de BF_3, $2H_2O$ sur les alcools β-alléniques **1** constitue donc une méthode de synthèse relativement simple et peu onéreuse des dihydro-5.6 2H-pyrannes. Son extension à d'autres composés alléniques est actuellement en cours.

(*) Remise le 12 novembre 1979.

([1]) Pour la synthèse de ces alcools voir respectivement [12] et [13].

[1] (*a*) R. Mantione, Y. Leroux et H. Normant, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1808; (*b*) F. Toda, T. Komoda et K. Akagi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 41, 1968, p. 1493; (*c*) R. Gelin, S. Gelin et M. Albrand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 720.

[2] S. Hoff, L. Brandsma et J. F. Arens, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 88, 1969, p. 609.

[3] G. Leandri, H. Monti et M. Bertrand, *Tetrahedron*, 30, 1974, p. 289.

[4] R. Gelin, S. Gelin et M. Albrand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1946.

[5] S. Hoff, L. Brandsma, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 88, 1969, p. 845.

[6] G. Bendz, *Ark. Kemi*, 14, 1959, p. 475. F. Bohlmann, P. Herbst et H. Gleinig, *Chem. Ber.*, 94, 1961, p. 948.

[7] L. I. Olsson et A. Claesson, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1979, p. 743.

[8] J. Grimaldi, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 593.

[9] J. H. Lukas, A. P. Kouwenhowen et F. Baardman, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 14, 1975, p. 709.

[10] R. S. Bly et S. U. Koock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 3292.

[11] P. K. Kadaba, *Synthesis*, 6, 1971, p. 316.

[12] J. J. Cowie, P. D. Landor et S. R. Landor, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1969, p. 541.

[13] J. P. Dulcere, *Thèse Doctorat d'État*, Marseille, 1977, p. 135.

Laboratoire de Chimie organique de Synthèse,
Université de Provence, rue Henri-Poincaré, 13397 *Marseille Cedex* 4.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse totale d'un analogue du β-snyderol.* Note (*) de **Francis Rouessac** et **Henri Zamarlik**, présentée par Henri Normant.

La synthèse totale de l'analogue méthoxylé du β-snyderol illustre une nouvelle méthode d'approche à des terpénoïdes d'origine marine considérés comme des métabolites d'une catégorie très répandue de terpènes supérieurs.

The total synthesis of the title compound exemplifies a new approach to some terpenoids of marine origin which may be considered as metabolites of a widespread class of higher terpenes.

Nous décrivons dans cette Note, une synthèse totale de **1**, un analogue méthoxylé du β-snyderol **2**, terpénoïde d'origine marine [1] qui a été déjà obtenu par des voies de type biogénétique ([2], [3]), mais avec des rendements faibles. Le squelette carboné de **2**, que l'on reconnait également dans l'oxyde de caparrapi [4] ou l'aplysistatine [5], nous a incités à explorer une stratégie permettant l'accès à ces composés avec résolution optique si nécessaire et maintien d'un méthylène exocyclique tout au long de la séquence.

1 $R^1=OMe$, $R^2=H$
2 $R^1=H$, $R^2=Br$

3 R=CHO
4 $R=CH_2OH$

5 *a* $R^1=CH_2CO_2Et$, $R^2=H$
6 *a* $R^1=CH_2CO_2H$, $R^2=H$
5 *b* $R^1=H$, $R^2=CH_2CO_2Et$
6 *b* $R^1=H$, $R^2=CH_2CO_2H$

7 $R=CH_2COCl$
8 $R=CH_2COCHN_2$
9 $R=CH_2CH_2CO_2Me$
10 $R=CH_2CH_2CO_2H$
11 $R=CH_2CH_2COCH_3$

La synthèse de **1** a été réalisée comme suit : Le méthoxyaldéhyde **3**, préparé au départ du tétraméthoxy-1.1.5.5 pentane et du méthylisobutényléther par une méthode déjà décrite dans la littérature [6], est réduit en alcool **4** par emploi de $NaBH_4$ dans un mélange eau/méthanol. Le chauffage de **4** à 120° pendant 6 h avec un large excès d'orthoacétate d'éthyle en présence d'une quantité catalytique d'acide acétique, conduit par réarrangement de Claisen de l'acétal de cétène intermédiaire aux esters épimères **5** *a* et **5** *b* (rapport 70 : 30). Ceux-ci sont transformés en acides **6** *a* et **6** *b* avec la base de Claisen, puis acidifiés (rendement global **4** → **6** de l'ordre de 60 %). **6** *a* séparé du mélange **6** *a*, **6** *b* par voie chimique (Rdt 50 % [7]) est transformé en son homologue **10** par une réaction de Arndt et Eistert, *via* le chlorure d'acide **7** ($SOCl_2$, C_6H_6, Rdt 95 %), la diazocétone **8** (2,3 eq. CH_2N_2, 5-20°C, 2 h) l'ester méthylique **9** (par réarrangement de 8 dans le méthanol à reflux avec Ag_2O, 1 h) et finalement par saponification avec la base de Claisen (Rdt global **7** → **10**, 70 %).

L'acide **10** est ensuite transformé en méthoxy-2 dihydro-7.8 γ-ionone **11** avec le méthyllithium (2,1 eq., 5-25°C, 3 h Rdt 93 %).

Enfin, l'alcool vinylique **1**, sous forme d'un mélange de diastéréoisomères pratiquement inséparables est obtenu par addition du magnésien du bromure de vinyle sur la cétone **11** en solution dans le THF (Rdt 93 %). Après purification par chromatographie sur colonne (silice avec élution par un mélange éther/pentane, ou bien CPV à 180°) **1** présente les caractéristiques suivantes :

Spectre infrarouge (film) (cm^{-1}) : 3 430 (OH tertiaire), 3 080, 1 645, 995, 910 (groupement vinylique); 3 060, 1 645, 895 (groupement méthylène), 1 100 (CH_3O).

Spectre de RMN protonique (60 MHz, $CDCl_3$, TMS) : 5,92 (1 H) dd, J = 17 et 10 Hz; 5,18 (1 H) dd, J = 17 et 1,8 Hz; 5,05 (1 H) dd, J = 10 et 1,8 Hz; 4,80 (1 H) singulet large; 4,58 (1 H) singulet large; 3,32 (3 H) s; 3,08 (1 H) dd, J = 10 et 4 Hz; 1,27 (3 H) s; 0,93 (3 H) s; 0,90 (3 H) s.

Ces valeurs sont comparables aux données concernant **2** [1]. La synthèse du β-snyderol optiquement actif et d'autres analogues est actuellement en cours de réalisation au laboratoire.

(*) Remise le 26 novembre 1979.

[1] B. M. Howard et W. Fenical, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 41.

[2] A. G. Gonzales, J. D. Martini, C. Perez et M. A. Ramirez, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 137.

[3] T. Kato, I. Ichinose, A. Kamoshida et Y. Kitahara, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1976, p. 518.

[4] D. J. Faulkner, *Phytochemistry*, 15, 1976, p. 1992.

[5] G. R. Pettit, C. L. Herald, M. S. Allen, R. B. von Dreele, L. D. Vanell, J. P. Y. Kao et W. Blake, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 1977, p. 262.

[6] S. Julia, M. Julia, H. Linares et J. C. Blondel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1952.

[7] Pour plus de détails concernant cette séquence, *voir* F. Rouessac et H. Zamarlik, *Tetrahedron Letters*, 1979, p. 3417.

F. R. : *Laboratoire de Synthèse organique, Faculté des Sciences, Route de Laval,* 72017 *Le Mans;*

H. Z. : *Laboratoire de Chimie organique et Biologique, Faculté des Sciences, Parc de Grandmont,* 37200 *Tours.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse par voie organométallique d'α-aminoesters insaturés à fonction aminé tertiaire.* Note (*) de **Mireille Bourhis, René Golse** et **Jean-Jacques Bosc,** transmise par Raymond Calas.

La réaction d'un alcoxy dialcoylamino acétate d'alcoyle

$$\begin{matrix} CH_3O \\ (R_1)_2N \end{matrix} \!\!>\! CH-COOR_2$$

sur les organozinciques α-insaturés a été étudiée. Elle permet en particulier d'obtenir des α-aminoesters soit acétyléniques soit alléniques difficilement accessibles par d'autres méthodes.

The alkoxy dialkylamino alkylacetate

$$\begin{matrix} CH_3O \\ (R_1)_2N \end{matrix} \!\!>\! CH-COOR_2$$

reaction on the unsaturated organozincics was studied. It allows, in particular to obtain only acetylenic or allenic α-aminoesters not easily accessible with other methods.

Nous avons récemment indiqué [1] une méthode de synthèse d'α-aminoesters β-éthyléniques. Elle consiste à traiter un alcoxy dialcoylamino acétate d'alcoyle par divers organozinciques vinyliques, réaction basée sur la passivité des fonctions ester vis-à-vis des organozinciques

$$R_2Zn+2\ \begin{matrix} CH_3O \\ (R')_2N \end{matrix} \!\!>\! CH-COOR'' \rightarrow 2\ \begin{matrix} R \\ (R')_2N \end{matrix} \!\!>\! CH-COOR''+Zn\,(OCH_3)_2$$

Nous nous sommes proposé d'étendre cette réaction au cas des organozinciques α insaturés. Ces organométalliques sont préparés [2] par attaque directe du zinc par l'halogénure correspondant en milieu T.H.F.

Des auteurs [3] ont constaté que les organométalliques dérivés du bromure de propargyle conduisent lors de leur action sur les gem-aminoéthers à un mélange d'amines acétylénique et allénique. Avec les organométalliques du bromo-1 butyne-2, les résultats sont différents selon le gem-aminoéther considéré, permettant dans le cas de $C_4H_9O-CH_2-N\,(C_2H_5)_2$ l'obtention de l'amine allénique pure.

Nous envisagerons la réactivité vis-à-vis du méthoxy diéthylamino acétate de méthyle des organozinciques formés à partir d'halogénures α-éthyléniques puis α-acétyléniques.

1. Synthèse d'un α-aminoester γ-éthylénique. — Le bromure d'allylzinc présente une réactivité analogue à celle des vinylzinc

$$H_2C=CH-CH_2ZnBr + \begin{matrix} CH_3O \\ (C_2H_5)_2N \end{matrix} \!\!>\! CH-COOCH_3$$

$$\xrightarrow{\text{Rdt } 38\,\%} \begin{matrix} H_2C=CH-CH_2 \\ (C_2H_5)_2N \end{matrix} \!\!>\! CH-COOCH_3$$

É$_{15}$ 83°C

Les esters de ce type ont été préparés par transposition de Stevens [4].

2. SYNTHÈSE D'UN α-AMINOESTER γ-ACÉTYLÉNIQUE. — Cet α-aminoester γ-acétylénique ne semble avoir été entrevu que comme molécule transitoire lors de la transposition de Stevens appliquée à un sel d'ammonium [5].

Il est bien connu que le zincique dérivé du bromure de propargyle présente une structure allénique [2]. Après distillation, l'étude par spectrographie de RMN du produit issu de la réaction de ce zincique indique une structure exclusivement acétylénique

$$H_2C{=}C{=}CHZnBr + \begin{matrix} CH_3O \\ (C_2H_5)_2N \end{matrix}\!\!>\!CH-COOCH_3 \xrightarrow{\text{Rdt } 36\,\%} \begin{matrix} \overset{5}{HC}{\equiv}\overset{4}{C}-\overset{3}{CH_2} \\ (C_2H_5)_2N \end{matrix}\!\!>\!\overset{2}{CH}-\overset{1}{COOCH_3}$$

$É_{0.7}$ 66°C

On observe le proton caractéristique de HC ≡ à 2.10^{-6} (triplet). Le couplage ^4J avec $-CH_2-$, égal à 5 Hz, est caractéristique d'un couplage à travers une liaison sp [6]. On note d'autre part la présence d'un $-\underset{|}{CH}-$ fonctionnel centré à $3{,}61.10^{-6}$ (4 raies d'égale intensité), partie X d'un système ABX. La RMN du ^{13}C permet de confirmer cette structure : C_1 172; C_2 62,56; C_3 20,32; C_4 81,37; C_5 70,11; $-COO\underline{C}H_3$ 51,12; $>N-\underline{C}H_2-$ 44,85; $>N-CH_2\underline{C}H_3$ 14,24 (déplacements chimiques en parties par million définis par rapport au TMS).

3. SYNTHÈSE D'α-AMINOESTERS ALLÉNIQUES. — On décèle seulement des traces d'α-aminoesters alléniques dans le produit de la réaction de Strecker [7] appliquée aux aldéhydes alléniques. La synthèse qui fait intervenir le formylaminomalonate d'éthyle ne convient que dans le cas d'une molécule stériquement encombrée [8]; elle ne se prête

TABLEAU I

R=	α-aminoester obtenu	É (°C/mm Hg)	Rdt (%)
CH_3-	$H_2C{=}C{=}C(CH_3)-CH(N(C_2H_5)_2)-COOCH_3$	$58\text{-}60/5.10^{-3}$	43
CH_3-CH_2-	$H_2C{=}C{=}C(CH_2-CH_3)-CH(N(C_2H_5)_2)-COOCH_3$	$67\text{-}68/5.10^{-3}$	41
$CH_3-(CH_2)_2-$	$H_2C{=}C{=}C((CH_2)_2-CH_3)-CH(N(C_2H_5)_2)-COOCH_3$	$74\text{-}76/2.10^{-3}$	42
$CH_3-(CH_2)_3-$	$H_2C{=}C{=}C((CH_2)_3-CH_3)-CH(N(C_2H_5)_2)-COOCH_3$	$87\text{-}89/2.10^{-3}$	40

pas à la formation d'alléniques où $R_1=R_2=H$:

$$(R_1)(R_2)C{=}C{=}C(H)(Br) \rightarrow (R_1)(R_2)C{=}C{=}C(H)-C(COOC_2H_5)_2-NH{-}CHO$$

La transposition de Stevens appliquée aux sels d'ammonium alléniques [9] nécessite un milieu basique propice à une isomérisation de l'allène en diène conjugué.

Par contre, la voie organométallique que nous proposons conduit à l'α-aminoester allénique. Il a été montré [10] que les organozinciques dérivés de bromures aliphatiques α-acétyléniques sont des mélanges de deux isomères en équilibre

$$\begin{matrix} R{-}C{\equiv}C{-}CH_2ZnBr \\ \upharpoonleft\downharpoonright \\ H_2C{=}C{=}C(R)ZnBr \end{matrix} + (CH_3O)((C_2H_5)_2N)CH{-}COOCH_3 \rightarrow H_2C{=}C{=}C(R)-CH(N(C_2H_5)_2){-}COOCH_3$$

On établit de façon non ambiguë la structure de ces α-aminoesters alléniques en RMN ^{13}C. En effet, il a été décrit [11] et [12] pour les allènes des déplacements chimiques caractéristiques

Tableau II

Déplacements chimiques en RMN ^{13}C *(solvant* $CDCl_3$*, réf. : TMS) des carbones caractéristiques de*

$$\underset{5}{H_2C}{=}\underset{4}{C}{=}\underset{3}{C}(R)-\underset{2}{CH}(N(CH_2{-}CH_3)_2)-\underset{1}{COOCH_3}$$

	R =			
	$-CH_3$	$-CH_2-CH_3$	$-(CH_2)_2-CH_3$	$-(CH_2)_3-CH_3$
C_1	171,69	171,81	172,06	171,75
C_2	67,86	66,88	66,82	66,76
C_3	96,95	103,71	101,70	101,94
C_4	207,66	206,93	207,05	207,11
C_5	75,59	77,54	77,05	76,99
$-COO\,CH_3$	50,76	50,63	50,69	50,57
$-N(CH_2-CH_3)_2$	44,43	44,67	44,49	44,55
$-N(CH_2-CH_3)_2$	12,84	14,18	13,99	14,18
$=C(-)-CH_2-CH_3$	–	22,76	31,64	29,88 (a)
$=C(-)-CH_2-CH_2-CH_3$	–	–	20,81	29,27 (a)
$=C(-)-(CH_2)_2-CH_2-CH_3$	–	–	–	22,58
$=C(-)-CH_3$	16,49	–	–	–
$=C(-)-CH_2-CH_3$	–	12,11	–	–
$=C(-)-(CH_2)_2-CH_3$	–	–	13,87	–
$=C(-)-(CH_2)_3-CH_3$	–	–	–	13,99

(a) L'attribution de ces deux constantes peut être inversée.

tiques : dans la région des carbonyles à 207.10^{-6} pour = C = et aux environs de 100.10^{-6} pour les C de type sp^2. La RMN protonique confirme également cette attribution. Pour $H_2C=$ terminal, on observe un couplage ^5J lointain révélant une structure allénique [13].

Nos résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau I et nous rapportons dans le tableau II les valeurs RMN caractéristiques.

En conclusion, la voie organométallique permet la synthèse d'α-aminoesters acétyléniques ou alléniques à fonction amine tertiaire.

MM. Barbe et Pétraud ont réalisé les spectres RMN.

(*) Remise le 17 septembre 1979, acceptée, après révision, le 1er octobre 1979.

[1] R. Golse, M. Bourhis et J.-J. Bosc, *Comptes rendus,* 287, série C, 1978, p. 585.
[2] M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.,* 1962, p. 974.
[3] C. Nivert et L. Miginiac, *Comptes rendus,* 272, série C, 1971, p. 1996.
[4] S. T. Kocharyan, S. M. Ogandzhanyan et A. T. Babayan, *Arm. Khim. Zh.,* 29, 1976, p. 42.
[5] A. T. Babayan, S. T. Kocharyan et S. M. Ogandzhanyan, *Dokl. Akad. Nauk Arm.,* 58, 1974, p. 100.
[6] M. M. Kreevoy, H. B. Charman et D. R. Vinard, *J. Amer. Chem. Soc.,* 83, 1961, p. 1978.
[7] D. K. Black et S. R. Landor, *J. Chem. Soc.,* 1968, p. 281.
[8] D. K. Black et S. R. Landor, *J. Chem. Soc.,* 1968, p. 283.
[9] S. T. Kocharyan, S. M. Ogandzhanyan et A. T. Babayan, *Arm. Khim. Zh.,* 29, 1976, p. 409.
[10] M. Bellasoued, Y. Frangin et M. Gaudemar, *J. Organometal. Chem.,* 166, 1979, p. 1.
[11] H. Spiesecke et W. G. Schneider, *Tetrahedron Letters,* 14, 1961, p. 468.
[12] R. A. Friedel et H. L. Retcofsky, *J. Amer. Chem. Soc.,* 85, 1963, p. 1300.
[13] E. I. Snyder et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.,* 84, 1962, p. 1582.

Laboratoire de Chimie générale et minérale,
Université de Bordeaux-II, place de la Victoire, 33000 *Bordeaux.*

CHIMIE ORGANIQUE BIOLOGIQUE. — *Sur la stéréochimie de l'-α-bisabolol.* Note (*)
de **Thierry Prangé, Didier Babin, Jean-Dominique Fourneron** et **Marc Julia**, Membre de l'Académie.

La configuration relative du (—)-α-bisabolol naturel déterminée par rayons X est R, R ou S, S. Un (—)-α-bisabolol synthétisé à partir du (—)-(S)-limonène est identique au produit naturel. Leur configuration absolue est donc S, S.

The relative configuration of α-bisabolol is shown by X Ray crystallography to be SS or RR. A (—)-α-bisabolol prepared from (—)-S-limonene is identical with the natural product which therefore possesses the absolute configuration SS.

L'α-bisabolol est un sesquiterpène présent dans de nombreuses plantes principalement sous la forme lévogyre. La structure en est connue depuis longtemps, sauf la stéréochimie. Plusieurs synthèses ont fourni des mélanges de diastéréoisomères en 4 et 8 [1]. La configuration absolue (S) a été attribuée au carbone 4 de l'isomère lévogyre ([2], [3]). Par contre des configurations opposées ont été proposées pour le carbone 8 ([3], [4], [5]).

La diffraction des rayons X a pu apporter la réponse à cette question. Un échantillon de (—)-α-bisabolol a été isolé de l'essence de camomille allemande, *Matricaria chamomilla* L. [6]. Nous en avons préparé [7] le *p*-phénylazophényluréthanne bien cristallisé, F 103,5-104° (du méthanol).

Un cristal de dimensions $0,6 \times 0,2 \times 0,5$ mm a été monté sur un diffractomètre automatique Quatre-Cercles « Philips PW-1100 », contrôlé par calculateur.

La radiation CuK_α ($\lambda = 1,5418$ Å) est sélectionnée par un monochromateur au graphite.

Le système cristallin est orthorhombique, groupe d'espace $P\,2_1\,2_1\,2_1$. Les paramètres de maille sont : $a = 6,153$ (4); $b = 15,004$ (7) et $c = 27,916$ (9) Å.

Le volume est de 2 577,2 Å^3 ($Z = 4$).

Sur les 2 249 reflexions enregistrées entre $2° \leqq \theta \geqq 60°$, 1 107 sont considérées comme observées ($> 3\sigma$).

La structure a été résolue par mise en œuvre de la technique de multisolution [8]. Les phases correspondant au meilleur facteur de mérite ont conduit, après expansion et calcul de densité électronique, à 18 maximums attribuables au groupe azo-diphényle. Le reste de la structure a été obtenu par recyclage Fourier de ces positions atomiques.

L'affinement de la structure a alors été entrepris par la méthode des moindres carrés sur matrice entière en attribuant aux atomes autres que l'hydrogène un facteur individuel d'agitation thermique isotrope, puis des facteurs anisotropes. Le facteur d'accord final,

$$R = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|},$$

converge à 7,8 %.

Les coordonnées finales et les facteurs isotropes recalculés des atomes sont réunis dans le tableau 1.

La vue perspective de la molécule (projection O*yz*), *fig.* 1, montre clairement la stéréochimie relative des deux carbones asymétriques.

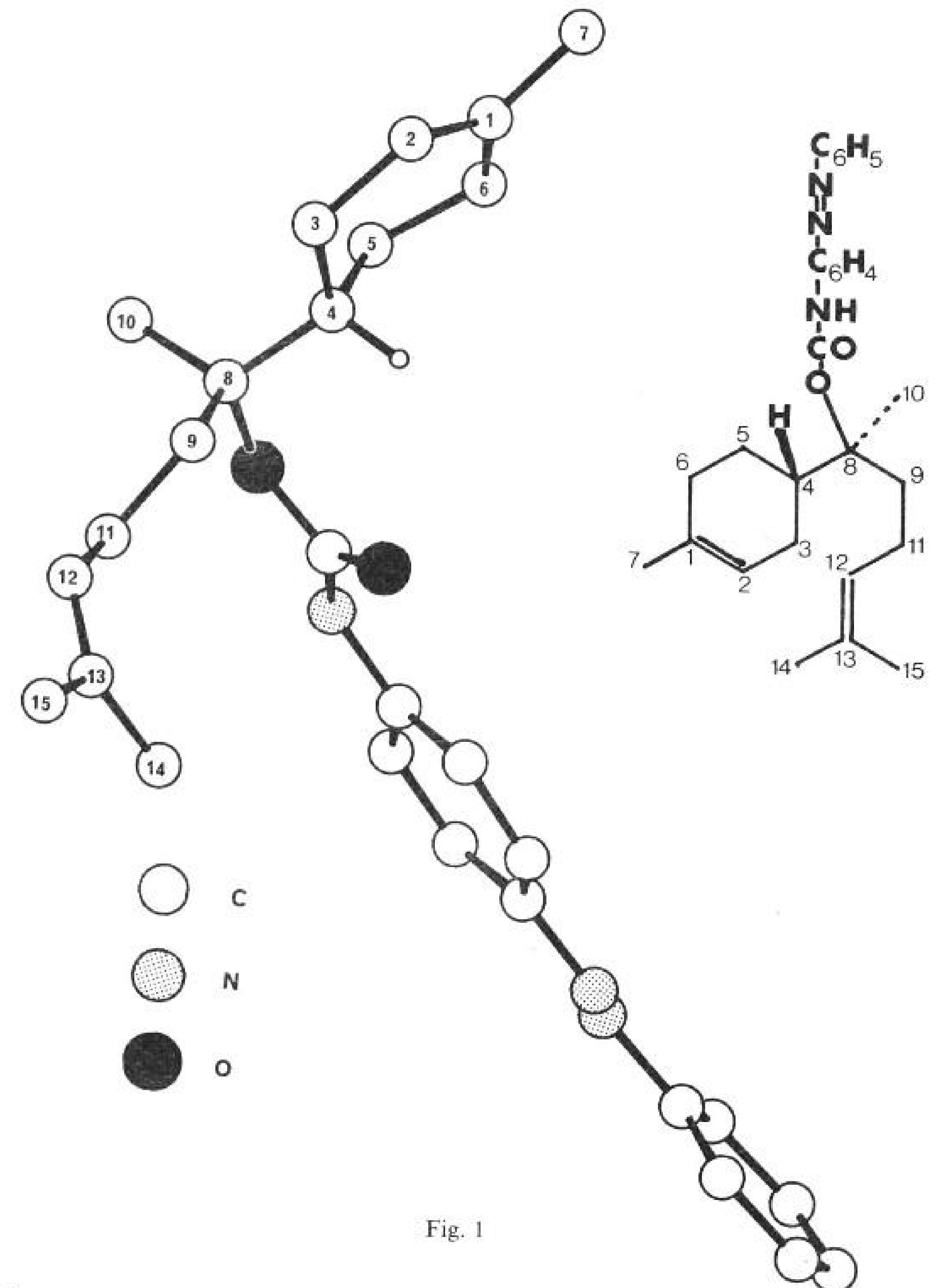


Fig. 1

N.B. — Bien que tous les hydrogènes aient été localisés sur séries de Fourier-différence, seul celui porté par le carbone 4 figure sur le dessin pour plus de clarté.

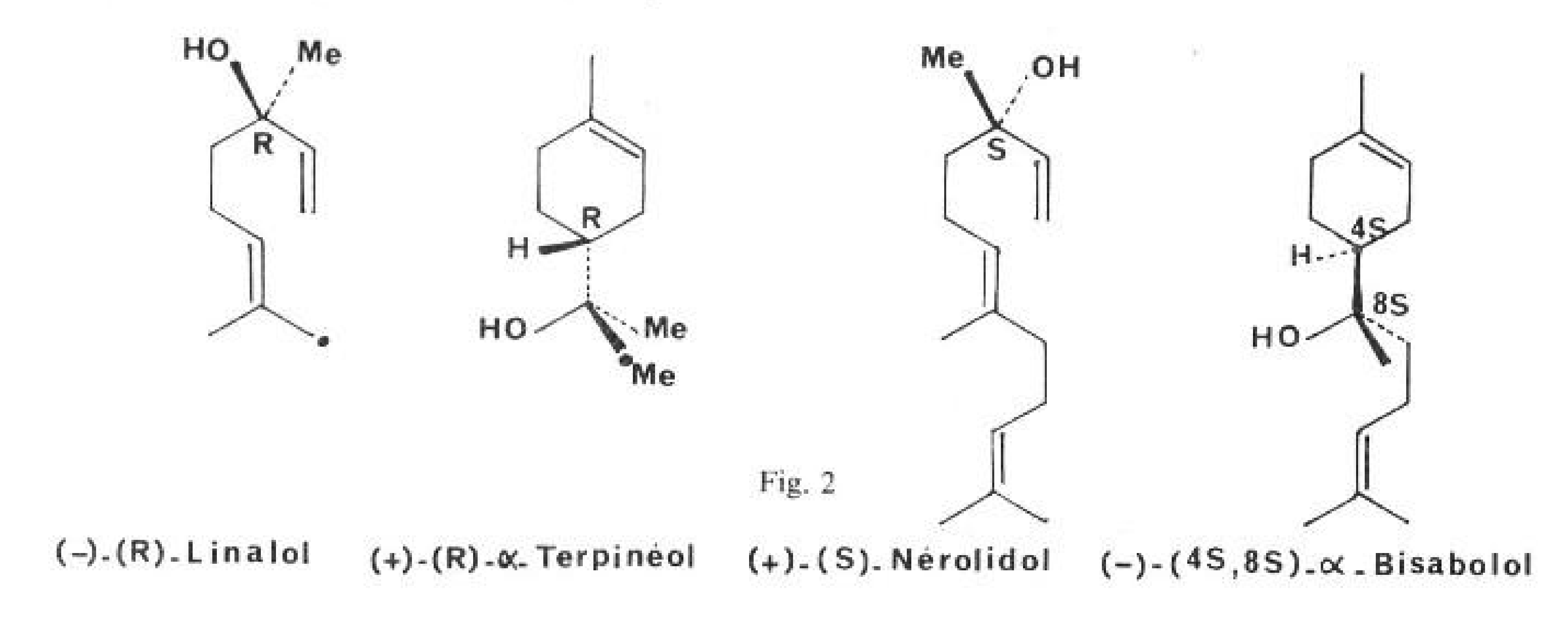


Fig. 2

TABLEAU

Atome	X	Y	Z	« B »
C (1)	16110 (25)	6288 (10)	14273 (5)	5,4
C (2)	17329 (24)	5569 (11)	14165 (4)	5,3
C (3)	16962 (21)	4860 (8)	13778 (4)	4,7
C (4)	15191 (20)	5167 (8)	13419 (4)	3,8
C (5)	13281 (23)	5583 (10)	13705 (4)	5,3
C (6)	14077 (26)	6416 (9)	13992 (5)	5,9
C (7)	16798 (31)	6938 (9)	14661 (5)	8,0
C (8)	14440 (20)	4404 (9)	13086 (4)	3,9
C (9)	16423 (22)	4018 (8)	12823 (4)	4,5
C (10)	13047 (20)	3701 (7)	13325 (4)	4,3
C (11)	15990 (26)	3412 (10)	12389 (5)	5,8
C (12)	18037 (31)	2978 (10)	12205 (6)	6,8
C (13)	18993 (29)	3125 (10)	11790 (6)	6,1
C (14)	18210 (35)	3772 (9)	11426 (5)	9,4
C (15)	20999 (31)	2617 (12)	11670 (6)	10,8
C (16)	13531 (20)	5376 (7)	12380 (3)	4,1
C (17)	11495 (18)	6158 (7)	11738 (4)	3,7
C (18)	9420 (19)	6266 (8)	11545 (4)	3,9
C (19)	9097 (19)	6848 (8)	11170 (4)	3,7
C (20)	10759 (23)	7299 (8)	10958 (4)	3,1
C (21)	12833 (20)	7164 (8)	11128 (4)	3,5
C (22)	13228 (19)	6591 (8)	11519 (4)	4,4
C (23)	8672 (24)	8823 (9)	10111 (4)	4,2
C (24)	10419 (26)	9055 (9)	9817 (5)	5,0
C (25)	10076 (26)	9723 (10)	9485 (5)	5,8
C (26)	8192 (33)	10158 (10)	9449 (5)	6,0
C (27)	6481 (27)	9915 (10)	9719 (6)	6,1
C (28)	6703 (28)	9220 (10)	10055 (4)	5,4
N (1)	11654 (17)	5559 (6)	12131 (3)	4,3
N (2)	10665 (18)	7923 (7)	10587 (3)	3,6
N (3)	8757 (19)	8136 (6)	10484 (3)	3,9
O (1)	12916 (12)	4805 (5)	12725 (2)	4,5
O (2)	15292 (13)	5696 (5)	12325 (2)	5,1

La structure du (−)-α-bisabolol naturel est donc (4 R, 8 R) ou (4 S, 8 S). Nous avons par ailleurs préparé et isolé à partir des deux limonènes épimères les quatre diastéréoisomères possibles [9]. L'un de ces quatre s'est avéré identique au (−)-α-bisabolol naturel (CPV, RMN, α_D, masse); il avait été préparé à partir du (−) (S) limonène, ce qui confirme l'attribution de la configuration S au carbone 4 du (−)-α-bisabolol et permet d'attribuer à ce composé la configuration absolue (4 S, 8 S).

On sait que le (−)-R-linalol peut être transformé en (+)-R-α-terpinéol. Il a été montré récemment que le mécanisme de cette transformation est anti-anti et suggéré que la cyclisation de certains sesquiterpènes était analogue [10].

La configuration absolue du (−)-(4 S, 8 S)-α-bisabolol le fait, d'une façon en effet très analogue, correspondre au (+)-S-nérolidol.

On peut rapprocher ceci de la cyclisation du (+)-(S)-nerolidol en (−)-(S)-β-bisabolène [11] (*fig.* 2).

(*) Remise le 5 novembre 1979.

[1] J. ApSimon, *The Total Synthesis of Natural Products*, 2, 1973, p. 234, Wiley, New York.

[2] I. Yosioka, T. Nishino, T. Tani et I. Kitagawa, *Yakugaku Zasshi*, 96, 1976, p. 1229; *Chem. Abstr.*, 85, 1976, 198083 a.

[3] A. Kergomard et H. Veschambre, *Tetrahedron*, 33, 1977, p. 2215.

[4] M. A. Schwartz et G. C. Swanson, *J. Org. Chem.*, 44, 1979, p. 953 et références citées.

[5] T. Iwashita, T. Kusumi et H. Kakisawa, *Chem. Letters*, 1979, p. 947.

[6] Le docteur Brian J. Willis de la Société Fritzsche, Dodge et Olcott (New York) nous a envoyé généreusement cette essence.

[7] K. G. O'Brien, A. R. Penfold et R. L. Werner, *Aust. J. Chem.*, 6, 1953, p. 166.

[8] G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr.*, A 27, 1971, p. 368.

[9] D. Babin, J. D. Fourneron et M. Julia, soumis à *Tetrahedron*.

[10] S. Godtfredsen, J. P. Ulbrecht et D. Arigoni, *Chimia (Aarau)*, 31, 1977, p. 62.

[11] N. H. Andersen, Y. Ohta et D. D. Syrdal, dans *Biorganic Chemistry*, E. E. van Tamelen, éd., 2, 1978, p. 1, Academic Press, New York.

Institut de Chimie des Substances naturelles du C.N.R.S.,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

Laboratoire de Chimie de l'École normale supérieure,
24, *rue Lhomond,* 75231 *Paris Cedex* 05.

COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

CONTENTS

VOLUME 289 — SECTION C

No. 15 — SESSION OF DECEMBER 10th 1979

Physical Chemistry

A new lyotropic phase was observed in aqueous solutions of 4,4′,4″,4‴-tetracarboxylated copper phtalocyanine sodium salt. The solutions can be oriented to a weakly dichroic medium by rubbing between glass plates. The main microscopical observations are presented.

Atomic and Molecular Physical Chemistry

In multiphase mixtures consisting of brine, octane, sulfonate and alcohol, the type of the systems (I, II, III according to Winsor's notation) can be changed by varying the water-to-oil ratio. This is explained by both the alcohol distribution coefficient value and the alcohol effect on sulfonate partitioning. It follows that the alcohol effect depends much more on its concentration in the phases after equilibrium than on its overall content in the mixture.

Catalysis

Catalytic properties (hydrogenation of benzene) of Pt supported on titania (anatase) are different, depending on the temperature of the reduction of the catalyst under hydrogen either at 200 or at 450°C. This phenomenon is interpreted as resulting from a strong metal-support interaction.

Crystallochemistry

It is shown that silicate polyanion distribution can be refound when using statistical methods, assuming equiprobability of ionisation of the third and fourth oxygen atoms linked to silicon atoms.

Analytical Chemistry

The stability of complexes of pyrophosphate with Na^+, K^+, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+} and Ni^{2+} ions has been studied by potentiometry in some uncommon conditions: at 25°C and 0,5 mole/l ammonium-tetramethyl chloride used as medium.

In the case of alkaline metals, we have shown the presence of two complexes: $MP_2O_7^{3-}$ and $MHP_2O_7^{2-}$. The determination of stability constants was obtained from the neutralisation curves of the corresponding salts by hydrochloric acid.

With bivalent metallic cations, pyrophosphate ions give two types of complexes $MP_2O_7^{2-}$ and $M(P_2O_7)_2^{6-}$, and one slightly soluble compound with formula $M_2P_2O_7$. The stability constants of these complexes have been calculated from the potentiometric curves obtained while adding the metallic ions to the pyrophosphate. The solubility products of the slightly soluble compounds have been determined by dissolving them in acid.

It is necessary to determine the acidity constants of pyrophosphoric acid in the same experimental conditions described above in order to calculate the different constants.

Inorganic Chemistry

$K_2(UO_2)_3F_8-H_2O.3H_2O$ (I) crystallises in the orthorhombic system, space group C 2 cm : $a = 8.39_5$ (5); $b = 14.12_8$ (10); $c = 13.66_8$ (10) Å; Z = 4; V = 1,622 Å^3. The final R is 0.046 for 1 446 reflections. The crystal structure is composed of $[(UO_2)_3F_8-H_2O]_\infty^{2-}$ sheets separated by layers formed by cations and water molecules. (I) and its rubidium analog are isostructural.

COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLE DES ARTICLES

TOME 289 — N° 15 — SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

Séance du **10** décembre **1979**

PARTIE SCIENTIFIQUE

COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLE DES ARTICLES

TOME 289 — N° 15 — SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

Séance du **10** décembre **1979**

AUTEURS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Une nouvelle lyomésophase.* Note (*) de **Serge Gaspard, Ambjörg Hochapfel** et **Roger Viovy**, présentée par Pierre-Gilles de Gennes.

L'étude de solutions de sel de phtalocyanine de cuivre-4.4'.4''.4''' tétracarboxylée dans l'eau a permis de mettre en évidence une nouvelle phase lyotrope. Ces solutions peuvent s'orienter par frottement et donnent un milieu légèrement dichroïque. Les principales observations faites au microscope sont présentées.

A new lyotropic phase was observed in aqueous solutions of 4,4',4'',4'''-tetracarboxylated copper phtalocyanine sodium salt. The solutions can be oriented to a weakly dichroïc medium by rubbing between glass plates. The main microscopical observations are presented.

Depuis longtemps on connaît des milieux mésomorphes lyotropes dans le domaine biologique et dans le cas de certaines molécules en solution. Le système savon-eau a été étudié initialement par McBain ([1], [2]). D'autres amphiphiles donnent également des mésophases : détergents [3], lipides ([4], [5]), copolymères séquencés [6] et polysavons [7]. Des solutions aqueuses de l'acide 9-bromophénanthrène-3-sulfonique conduisent à des solutions mésomorphes ([8], [9], [10]).

Des lyomésophases sont formées par des solutions de polypeptides ([11], [12]). Des mélanges de composés conduisent aussi à des phases mésomorphes [13]. On a également constaté que ce type de phases se forment dans des solutions organiques de certains colorants [14] et dans des solutions aqueuses de sel de potassium des colorants : méthylorange, naphtol jaune S et *p*-aminoazotoluène ([15], [16], [17]).

Récemment, une nouvelle catégorie de molécules a été découverte conduisant à des phases thermotropes discotiques par empilement de molécules ayant une partie centrale plane et des substituants latéraux ([18], [19], [20], [21], [22]).

Fig. 1

Les phtalocyanines substituées représentées sur la figure 1 ont des propriétés structurales qui rappellent les discogènes. Ces composés étant très thermostables, il n'est pas possible d'observer leur fusion au microscope à platine chauffante.

Nous avons cependant observé des états biréfringents et des textures mésomorphes pour certaines solutions de sel de phtalocyanines métalliques tétracarboxylées dans l'eau. Ces solutions s'orientent entre deux lames de verre par frottement.

Des textures mésomorphes ont été observées pour une solution d'un discotique thermotrope contenant jusqu'à 10 % de benzène [19].

OBTENTION DES SOLUTIONS. — La phtalocyanine de cuivre-4.4'.4''.4''' tétracarboxylée est portée à ébullition dans une solution décinormale de soude, dans des proportions stœchiométriques. La solution du sel de sodium obtenue s'épaissit et se gélifie.

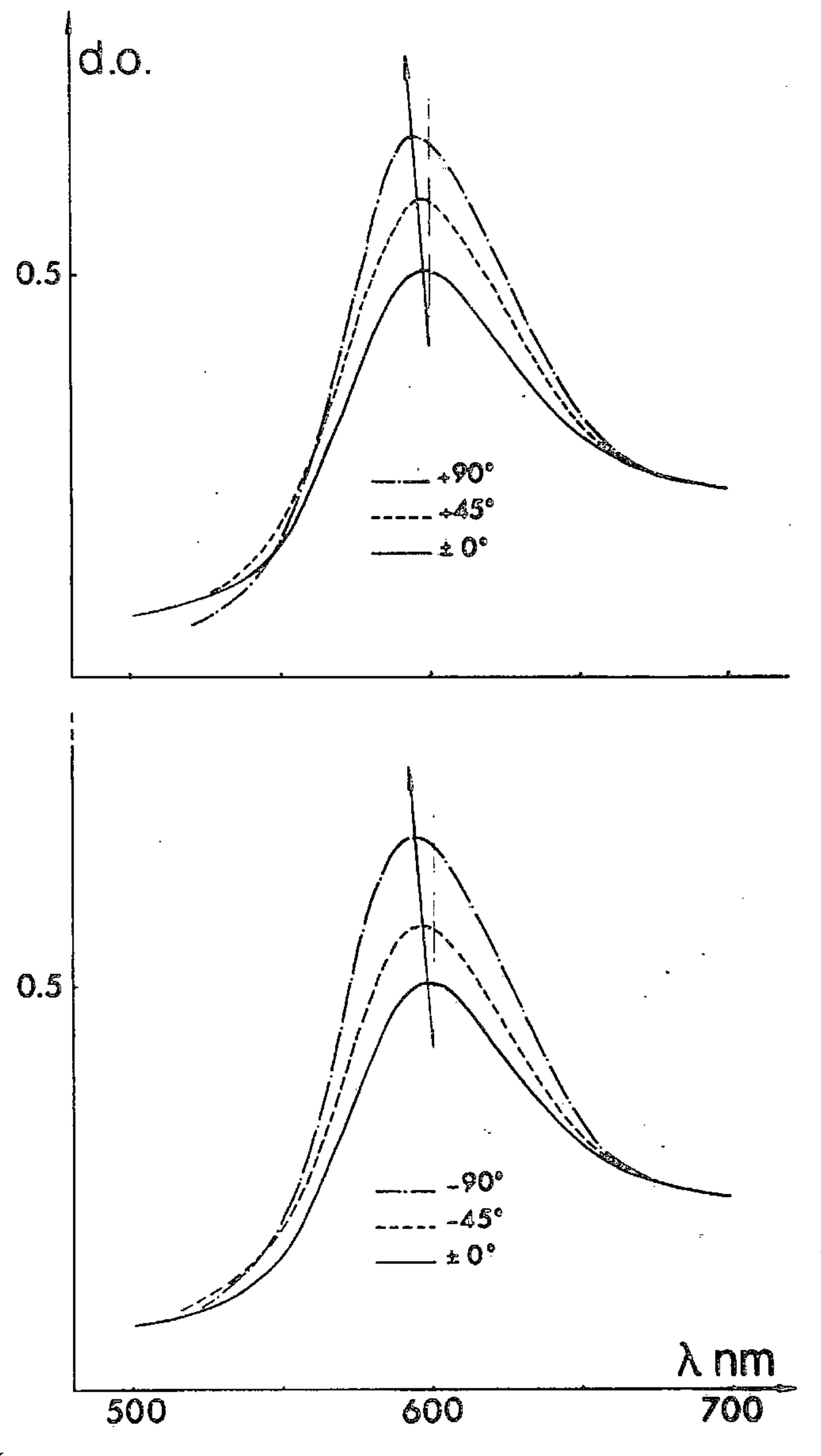


Fig. 2. — Évolution du spectre optique d'absorption en fonction de la position du polariseur.

Le même phénomène est obtenu, mais beaucoup plus lentement, avec la phtalocyanine de cobalt-4.4'.4''.4''' tétracarboxylée.

Ces solutions sont ensuite placées entre lame et lamelle scellées à l'araldite. L'épaisseur de l'échantillon, qui est fonction de la viscosité de la solution, est de l'ordre de quelques dizaines de microns. Les observations ont été effectuées sous la pression atmosphérique et à la température ambiante.

OBSERVATIONS AU MICROSCOPE. — Ces solutions sont biréfringentes et présentent des textures entre lame et lamelle en lumière polarisée analogues à celles des lyomésophases habituelles.

Nous avons observé diverses textures. Celles que nous avons rencontrées le plus souvent rappellent la texture en mosaïque donnée par Rosevear [23] et Ekwall [24] caractérisant la phase « neat » d'amphiphile. Après déplacement de la lamelle, on a observé des stries d'orientation semblables à ce qui a été obtenu dans le « viscous neat » [23]. On observe des gouttelettes à croix d'extinction, également trouvées pour d'autres systèmes du type « neat » ([23], [25]). Certaines préparations présentaient des textures en ruban rappellant celles données par Stewart [26] pour des phospholipides gonflés dans l'eau.

DICHROÏSME. — Les spectres optiques enregistrés sur une lame orientée, en lumière polarisée, font apparaître un léger dichroïsme comme le montre la figure 2.

En faisant tourner le polariseur de 0 à $\pm 90°$, on observe une augmentation de l'absorbance et un déplacement du maximum de la bande d'absorption.

Le dichroïsme est défini comme $D(0°)/D(90°)$ soit dans le cas présent : $F = 0,75$.

Mesure du degré d'ordre. — Le dichroïsme F peut s'exprimer en fonction de l'angle β du moment de transition avec l'axe de la molécule et du degré d'ordre S, par la relation :

$$F = \frac{6\,S\cos^2\beta + 2(1-S)}{S+2-3\,S\cos^2\beta} \quad [27],$$

F étant inférieur à 1, et sachant que le moment de transition est situé dans le plan de la molécule phtalocyanine [28], nous pouvons en déduire que l'orientation se fait suivant l'axe perpendiculaire à ce plan. Dans ce cas ($\beta = \pi/2$) on peut calculer le degré d'ordre à partir de la relation ci-dessus :

$$S = \frac{2(1-F)}{F+2} = 0,18.$$

CONCLUSION. — Nous avons mis en évidence une nouvelle phase lyotrope sur des composés de type phtalocyanine, présentant un macrocycle tétraazaporphine plan et des substituants latéraux hydrophiles. Les textures observées se rapprochent d'organisations mésomorphes connues. De plus, vu le caractère des molécules qui constituent le système, l'organisation discotique lyotrope est probable.

(*) Remise le 8 octobre 1979, acceptée après révision le 19 novembre 1979.

[1] J. W. MCBAIN et M. C. FIELD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 4776.
[2] J. W. MCBAIN et W. C. SIERICHS, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 25, 1948, p. 221.
[3] P. A. WINSOR et J. ROGERS, *Nature*, 216, 1967, p. 447.
[4] O. LEHMANN, *Flüssige Kristalle und die Theorien des Lebens*, ed. Barth, Leipzig, 1908, p. 51.
[5] E. S. LUTTON, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 42, 1965, p. 1068.
[6] A. SKOULIOS, *Adv. in Liquid Crystals*, G. H. BROWN, éd., Acad. Press, New York, 1, 1975, p. 169.
[7] A. MATHIS, A. SKOULIOS, R. VAROQUI et A. SCHMITT, *Europ. Polym. J.*, 10, 1974, p. 1011.
[8] O. LEHMANN, *Ann. der Phys.*, 55, 1918, p. 81-102.
[9] G. FRIEDEL, *Ann. der Phys.*, 18, 1922, p. 273-474.
[10] F. RINNE, *Z. f. Krist.*, 82, 1932, p. 379-93.
[11] C. ROBINSON, *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1956, p. 571.
[12] C. ROBINSON et J. C. WARD, *Nature*, 180, 1957, p. 1183.
[13] J. S. DAVE et R. A. VORA, *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, G. W. GRAY, éd., J. Wiley, New York, 1, 1974, p. 153.

[14] J. F. DREYER, *J. Phys.*, 30, 1969, p. C4-114.
[15] F. BRANNER, *Nord. Kemikermode, Forb.*, 5, 1944, p. 207.
[16] J. F. Dreyer, *J. Phys. Coll. Chem.*, 52, 1948, p. 808.
[17] P. GAUBERT, *Comptes rendus*, 163, 1916, p. 392.
[18] S. CHANDRASEKHAR, B. K. SADASHIVA, K. A. SURESH, *Pramana*, 9, 1977, p. 471-80.
[19] S. CHANDRASEKHAR, B. K. SADASHIVA, K. A. SURESH, N. V. NADHUSUDANA, S. KUMAR, R. SHASHIDAR et G. VENKATESH, *J. Phys.* 40, 1979, p. C3-120.
[20] J. BILLARD, J. C. DUBOIS, NGUYÊN HUÙ TINH, *A. Zann Nouv. J. de Chi.*, 2, 1978, p. 535-40.
[21] C. DESTRADE, M. C. MONDON et J. MALTHETE, *J. Phys.*, 40, 1979, p. C3-17.
[22] J. C. DUBOIS, *Ann. Phys.*, 3, 1978, p. 131.
[23] F. ROSEVEAR, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 31, 1954, p. 628.
[24] P. EKWALL, *Adv. in Liquid Crystals*, G. BROWN, éd. Acad. Press, New York, 1, 1975, p. 104.
[25] H. HARTSHORNE, *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, G. W. GREY, éd., J. Wiley, New York, 2, 1974, p. 24.
[26] G. T. STEWART, *Ordered Fluids and Liquid Crystals*, R. F. GOULD, éd., Amer. Chem. Soc. Publ., 1967, p. 141.
[27] R. JOURNEAUX et R. VIOVY, *Photochem. Photobiol.*, 28, 1978, p. 243.
[28] L. EDWARDS et M. GOUTERMAN, *J. Molecular Spectros.*, 33, 1970, p. 292.

Laboratoire de Physicochimie des Pigments végétaux
et substances modèles de l'École normale supérieure de Saint-Cloud,
2, avenue du Palais, 92211 Saint-Cloud.

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Influence des alcools sur la sensibilité des systèmes micellaires aux variations du rapport eau/hydrocarbure.* Note (*) de **Marc Bavière, William H. Wade** et **Robert S. Schechter**, transmise par Michel Combarnous.

Dans les mélanges polyphasiques eau-hydrocarbure-sulfonate-alcool, une variation du rapport eau/hydrocarbure peut provoquer un changement de type du système micellaire (type I, II ou III, selon la notation de Winsor). Cette modification dépend de la valeur du coefficient de répartition de l'alcool et de l'effet de celui-ci sur le partage du tensio-actif. Les expériences montrent l'effet de l'alcool sur le type de système obtenu, ainsi que sur les paramètres de solubilisation. Cet effet est lié de façon plus significative à la concentration de l'alcool dans les phases en équilibre qu'à sa concentration globale dans le mélange.

In multiphase mixtures consisting of brine, octane, sulfonate and alcohol, the type of the systems (I, II, III according to Winsor's notation) can be changed by varying the water-to-oil ratio. This is explained by both the alcohol distribution coefficient value and the alcohol effect on sulfonate partitioning. It follows that the alcohol effect depends much more on its concentration in the phases after equilibrium than on its overall content in the mixture.

I. Dans une Note précédente [1], on a évoqué l'influence des alcools sur le type de certains systèmes micellaires, systèmes importants par leur application aux problèmes de récupération assistée du pétrole. Pour une meilleure utilisation de leurs propriétés, il convient de préciser davantage cette influence. Lorsque la composition des mélanges de saumure, d'hydrocarbure, de tensio-actif et d'alcool est modifiée par un changement du rapport eau/hydrocarbure, on observe généralement une évolution des systèmes et de leurs propriétés interfaciales : cette évolution est expliquée pour l'essentiel par la présence de l'alcool.

II. COMPORTEMENT DES ALCOOLS ET LEUR EFFET SUR LE TYPE DES SYSTÈMES MICELLAIRES. — On rappelle ici trois résultats précédemment développés [1] :

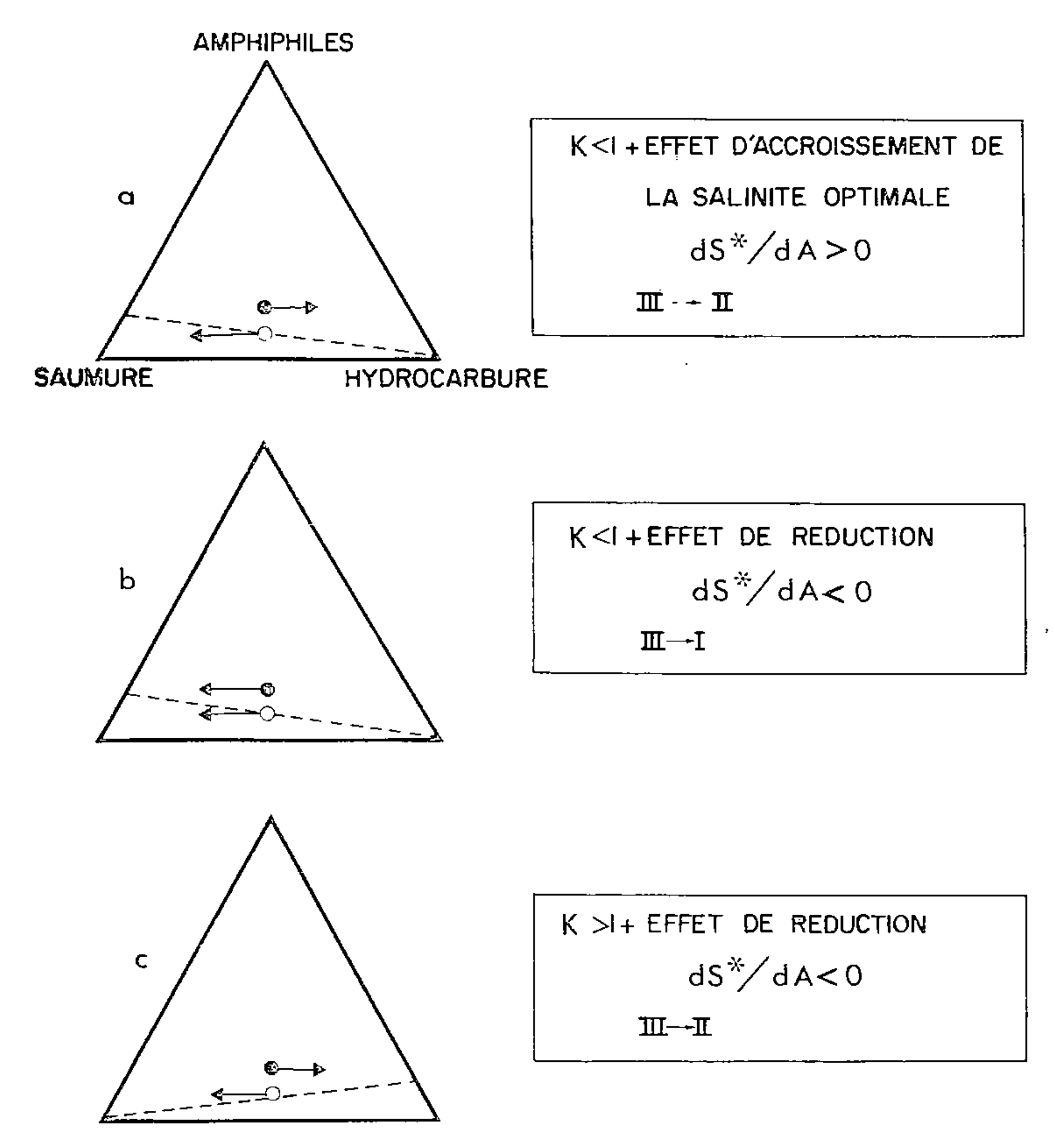
— K, le coefficient de partage des alcools entre l'eau et un hydrocarbure donné, défini par le rapport entre ses concentrations dans les phases hydrocarbure et eau, dépend de la concentration globale et du rapport eau/hydrocarbure (E/H);

— un accroissement de ce rapport, à concentration globale en alcool constante, conduit à une augmentation ou à une diminution de la concentration de l'alcool dans les phases en équilibre selon que la valeur de K est inférieure ou supérieure à 1, respectivement.

Ces deux résultats ne sont pratiquement pas modifiés par la présence de sel et de tensio-actif ([2], [3]);

— enfin, l'addition d'alcools de faible masse moléculaire (C_1 à C_3) aux mélanges polyphasiques de saumure, d'hydrocarbure et de tensio-actif accroît l'affinité préférentielle du tensio-actif pour la phase aqueuse, donc provoque les transitions II → III → I, selon la notation de Winsor [4]. Ils ont un effet inverse de celui de la salinité [1]. Ainsi alcools légers et salinité exercent des effets qui se compensent : une addition d'alcool léger doit être accompagnée par une augmentation de la salinité pour maintenir le système dans son état d'origine. Par contre, les alcools en C_4 et au-delà provoque généralement l'effet inverse (transitions I → III → II).

III. Effets induits par une variations du rapport E/H dans un mélange saumure (eau + chlorure de sodium)-octane-dodécylorthoxylène sulfonate de sodium-alcool. — Soit un mélange polyphasique choisi de façon à obtenir un diagramme de phases présentant une zone triphasique dans laquelle la phase intermédiaire a un rapport E/H = 1. Cette situation, définie comme un optimum, est caractérisée, en particulier,



Schématisation de l'effet de l'alcool lors d'une augmentation du rapport E/H. Compositions du mélange global (○) et de la phase intermédiaire (⊚). Les tiretés rappellent symboliquement la droite conjuguée de l'alcool.

par la salinité optimale S*. Si on augmente le rapport E/H global en maintenant constante la concentration des produits amphiphiles, le point représentatif du mélange se déplace, suivant une parallèle au côté saumure-octane dans le sens indiqué par la flèche sur la figure. Cette augmentation du rapport E/H, en supposant qu'elle affecte peu l'affinité du sulfonate, modifie par contre le partage de l'alcool : selon que la pente de la droite conjuguée est « négative » (K < 1) ou « positive » (K > 1), cette augmentation réduit ou accroît la concentration A de l'alcool dans les phases en équilibre. L'alcool pouvant de plus, selon sa masse moléculaire, exercer un effet d'accroissement ou de réduction de la salinité optimale, il se dégage donc, en excluant les cas $dS^*/dA = 0$ et/ou $K = 1$, quatre possibilités.

Étudions l'une d'entre elles : l'alcool a un coefficient de partage inférieur à 1 et un effet d'accroissement de la salinité optimale ($dS^*/dA > 0$). C'est le cas de l'isopropanol dans l'exemple du tableau. L'augmentation du rapport E/H global provoque une dimi-

nution de la concentration de l'alcool dans les phases en équilibre, donc S* décroît. La salinité initiale, optimale pour un rapport E/H plus faible, devient alors trop élevée, ce qui entraîne l'affinité préférentielle du tensio-actif pour l'hydrocarbure : d'où une transition III → II, traduite par un déplacement de la composition de la phase intermédiaire vers les zones du diagramme riches en hydrocarbure (*voir* la flèche, sur la figure). Le lobe contenant les mélanges de type II tend à envahir toute la zone polyphasique [1].

Pour les autres possibilités, le raisonnement est du même type :

— avec $K < 1$ et $dS^*/dA < 0$ (exemple : sec-butanol, *voir* tableau), l'augmentation du rapport E/H tend à provoquer la transition III → I (*fig. b*);

— l'isopentanol (*fig. c*) provoque la même transition que celle observée dans le premier cas, à savoir III → II, parce que, par rapport à l'isopropanol, l'effet sur S* et la pente de la droite conjuguée changent tous deux de signe;

— la quatrième possibilité, $K > 1$ et $dS^*/dA > 0$, n'existe pas avec le couple saumure-octane, sauf peut-être aux fortes concentrations en sel.

TABLEAU

Effet de la variation du rapport eau/hydrocarbure sur S*
Saumure-dodécylorthoxylène sulfonate de sodium (1 % *poids*)*-alcool-n-octane*

Nature et concentration globale de l'alcool	Isopropanol (3 % poids)			2-butanol (3 % poids)			2-butanol (3 % poids) (a) et isopentanol (1 % poids) (b)		
Rapport eau/hydrocarbure....	0,27	1,10	5,23	0,27	1,10	5,23	0,27	1,10	5,23
Alcool (% vol.) dans la phase intermédiaire.............	10,0	6,8	3,0	8,1	5,3	3,5	6,2 (a)	4,6	3,6
							1,9 (b)	2,2	2,5
S* (g/l NaCl)...............	41,5	31,5	29,0	18,5	19,3	20,0	10,7	9,4	7,8
Volume de la phase intermédiaire (%)................	7,0	14,0	21,0	11,5	13,0	15,5	15,5	19,0	23,0

Le tableau apporte une illustration de ces phénomènes. D'une part l'évolution de S* en fonction du rapport E/H, liée à la concentration de l'alcool dans la phase intermédiaire (et les phases en excès), est telle qu'annoncée ci-dessus. L'ajustement de la salinité compense donc l'effet de l'alcool qui s'exerce au sein des phases et qui détermine le partage du tensio-actif. D'autre part, on observe que le volume de la phase intermédiaire est inversement proportionnel à la concentration de l'alcool dans cette phase. Ce volume, lié à la valeur des paramètres de solubilisation (quantités d'eau et d'hydrocarbure solubilisés par quantité unité de tensio-actif), traduit l'efficacité interfaciale du tensio-actif. Les travaux de Healy, Reed et Stenmark [5] montrent que les paramètres de solubilisation sont d'autant plus élevés que les tensions interfaciales sont plus basses. Les présents résultats semblent donc indiquer que la présence d'alcool dans un système micellaire polyphasique accroît systématiquement les tensions interfaciales [6].

IV. CONCLUSIONS. — Il est raisonnable de penser que les effets observés, dont il faut tenir compte dans l'application du procédé à cause des variations de compositions subies par les fluides injectés, ont un caractère général. Le type des systèmes micellaires et les

paramètres de solubilisation apparaissent ainsi essentiellement liés à la concentration de l'alcool dans chacune des phases, la concentration globale dans le mélange ne permettant pas l'interprétation des phénomènes. L'explication proposée pour l'évolution des systèmes polyphasiques pourrait d'ailleurs être utilisée pour la compréhension des phénomènes observés dans la zone monophasique du diagramme.

(*) Séance du 22 octobre 1979.

[1] M. Bavière, W. H. Wade et R. S. Schechter, *Comptes rendus*, 289, série C, 1979, p. 353.
[2] W. C. Tosch, S. C. Jones et A. W. Adamson, *J. Coll. Int. Sc.*, 31, 1969, p. 297-306.
[3] M. Bavière, R. S. Schechter et W. H. Wade, soumis pour publication au *Journal of Colloid and Interface Science*.
[4] P. A. Winsor, *Trans. Farad. Soc.*, 44, 1948, p. 376-382.
[5] R. N. Healy, R. L. Reed et D. G. Stenmark, *Soc. Pet. Eng. J.*, 1976, 16, p. 147-160.
[6] S. J. Salter, SPE n° 6843, Fall Meeting A.I.M.E., Denver, Colorado, octobre 1977.

M. B. : *Institut français du Pétrole, Direction de Recherche Gisements*, B.P. n° 311, 92506 *Rueil-Malmaison Cedex;*
W. H. W. et R. S. S. : *Departments of Chemistry and Petroleum Engineering, The University of Texas at Austin, Austin, Texas* 78712.

CATALYSE. – *Catalyseur à base de platine supporté par le bioxyde de titane.* Note (*) de **Paul Meriaudeau, Bernard Pommier** et **Stanislas Jean Teichner,** présentée par Georges Champetier.

Les propriétés catalytiques (hydrogénation du benzène) du platine déposé sur le bioxyde de titane (anatase) sont différentes selon que le catalyseur est réduit sous hydrogène à 200 ou à 450°C. Ce phénomène est interprété comme résultant d'une forte interaction métal-support.

Catalytic properties (hydrogenation of benzene) of Pt supported on titania (anatase) are different, depending on the temperature of the reduction of the catalyst under hydrogen either at 200 *or at* 450°C. *This phenomenon is interpreted as resulting from a strong metal support interaction.*

Il a été montré récemment que les propriétés physicochimiques (aptitude à la chimisorption de CO ou H_2, morphologie des particules métalliques) pouvaient être fortement modifiées par l'interaction entre le métal et l'oxyde support. Des résultats particulièrement nets ont été obtenus pour le platine déposé sur le bioxyde de titane ([1], [2], [3]). Cette note concerne quelques propriétés catalytiques du platine déposé sur le bioxyde de titane, la réaction test étant l'hydrogénation du benzène, car aucune corrélation avec les propriétés catalytiques et les modifications physicochimiques précédentes n'a été jusqu'ici tentée. Les propriétés de ce même catalyseur dans les réactions de déshydrogénation des cycloalkanes et alcanes linéaires (C_4) seront rapportées ultérieurement.

Les échantillons Pt/TiO_2 (6,8 %) ont été préparés par imprégnation du support par voie humide à partir d'une solution de H_2PtCl_6 puis séchage à l'air à 150°C pendant 24 h. Le support est un aérosol de bioxyde de titane (anatase) préparé par la méthode du réacteur à flamme, dont la surface spécifique est de $60\ m^2.g^{-1}$.

Le tableau résume les principaux résultats obtenus après réduction (1 h) du catalyseur sous hydrogène en régime dynamique sous pression atmosphérique. Les mesures de titration du platine par $O_2 + H_2$, de chimisorption de H_2 et de CO qui permettent de déterminer la dispersion du platine ont été effectuées par chromatographie en phase gazeuse. La mesure de l'activité dans l'hydrogénation du benzène a été réalisée à 28°C dans un réacteur dynamique différentiel. Une seule valeur de l'énergie d'activation de $11 \pm 1\ kcal.mole^{-1}$ a été trouvée entre 25 et 75°C.

Les résultats du tableau montrent que les dispersions du métal sur le catalyseur réduit à 200°C, mesurées par chimisorption de CO ou l'hydrogène ou par titration $O_2 + H_2$ sont très voisines, mais cet accord n'est plus réalisé pour la titration $O_2 + H_2$ lorsque le solide est réduit à 450°C. Simultanément la dispersion semble diminuer, mais elle augmente après la réoxydation du catalyseur.

Les vitesses d'hydrogénation du benzène sont très différentes selon le processus d'activation. Cette différence ne peut pas s'expliquer par l'obtention de dispersions différentes du platine puisque des mesures effectuées par diffraction des rayons X et par spectrométrie ESCA ont montré qu'entre le traitement d'activation sous hydrogène à 200°C et celui à 450°C, la dispersion ne diminuait que d'environ 12 %. Il faut donc admettre qu'après activation sous hydrogène à 450°C, le platine est en interaction forte avec le support [1], ce qui modifie son aptitude à chimisorber les gaz (CO, $O_2 + H_2$) et simultanément ses propriétés catalytiques. Cette interaction ne conduit pas dans notre cas, contrairement à ce que suggère Tauster et coll. [1], à la formation d'un alliage du type $Pt\,Ti_x$ car nous aurions dû l'observer par ESCA. En effet, dans ce cas, si

la variation attendue de l'énergie de liaison du platine reste faible, il n'en serait pas de même de celle du titane allié qui devrait passer de l'état Ti^{4+} (dans TiO_2) à celle Ti^0 (dans l'alliage), phénomène que nous n'observons pas. Mais la réduction partielle de TiO_2 en Ti_4O_7 avec interaction $Ti^{n+} - Pt$ [2] constitue une hypothèse acceptable.

TABLEAU

Échantillon	Traitement d'activation	Dispersion mesurée par: Chimisorption H_2 (%)	Chimisorption CO (%)	Titration $O_2 + H_2$ (%)	Vitesse d'hydrogénation de C_6H_6 à 28°C (mmole.h^{-1}.g^{-1} Pt)
Pt (6,8 %) sur TiO_2	Réduit (1 h) sous H_2 à 200°C	25	27	21	170
	Réduit (1 h) sous H_2 à 450°C	18	17	9	8
	Réduit (1 h) sous H_2 à 450°C + O_2 (1 h) à 25°C + H_2 (1 h) à 200°C	22	19	23	55

Le tableau indique également que le catalyseur réduit à 450°C sous H_2 a son activité vis-à-vis de l'hydrogénation du benzène partiellement restaurée après l'action de l'oxygène à 25°C et une nouvelle réduction à 200°C. Un retour analogue à des propriétés physico-chimiques initiales après réoxydation a été constaté par Baker et coll. [2].

Des mesures de conductivité montrent qu'à l'issue de la réduction à 450°C sous H_2 le catalyseur est 15 fois plus conducteur qu'après une réduction à 200°C. D'autre part, une adsorption d'oxygène à 25°C sur le solide réduit à 450°C fait augmenter d'environ 30 fois la valeur de la résistance.

Ces résultats incitent à penser que les propriétés catalytiques du métal peuvent être modifiées par les propriétés du support suivant que ce dernier se trouve à l'état plus ou moins réduit (par l'hydrogène à 200 ou à 450°C) et que dans le cas du bioxyde de titane l'interaction métal-support, que traduit la baisse de l'activité catalytique, est rendue possible lorsque le degré de réduction du support augmente.

M. F. Lecomte a effectué les analyses de diffraction X.

(*) Remise le 8 octobre 1979, acceptée le 26 novembre 1979.

[1] S. J. TAUSTER, S. C. FUNG et R. L. GARTEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 1968, p. 170; S. J. TAUSTER et S. C. FUNG, *J. Catal.*, 55, 1978, p. 29.

[2] R. T. K. BAKER, E. B. PRESTIDGE et R. L. GARTEN, *J. Catal.*, 59, 1979, p. 293.

[3] M. A. VANNICE et R. L. GARTEN, *J. Catal.*, 50, 1979, p. 236.

Laboratoire de Catalyse appliquée et Cinétique hétérogène de l'Université Claude-Bernard-(Lyon I) associé au C.N.R.S., L.A. n° 231, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69622 Villeurbanne Cedex.

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure des silicates fondus : interprétation statistique de la théorie de Masson.* Note (*) de **Roger Dron**, présentée par Pierre Gilles de Gennes.

On montre que la distribution des polyanions silicate peut être retrouvée par des considérations statistiques, en faisant l'hypothèse de l'équiprobabilité d'ionisation des troisième et quatrième atomes d'oxygène liés aux atomes de silicium.

It is shown that silicate polyanion distribution can be refound when using statistical methods, assuming equiprobability of ionisation of the third and fourth oxygen atoms linked to silicon atoms.

Rappel de la théorie de Masson. — La théorie de Masson [1] s'applique aux binaires silice-oxyde basique à forte teneur en oxyde. Calquée sur la théorie de Flory [2] relative aux polymères organiques, elle repose sur l'application de la loi d'action de masse à l'équilibre entre les polyanions silicate

$$Si_{n+1}O_{3n+4}^{2n+4^-}+O^{2^-} \rightleftarrows SiO_4^{4^-}+Si_nO_{3n+1}^{2n+2^-},$$

soit

$$\frac{Si_{n+1}O_{3n+4}^{2n+4^-}.O^{2^-}}{SiO_4^{4^-}.Si_nO_{3n+1}^{2n+2^-}}=k_{1n}. \quad (1)$$

La constante k_{1n} dépend de l'oxyde basique.

On en déduit que

$$Si_{n+1}O_{3n+4}^{2n+4^-}=\frac{k_{1n}.SiO_4^{4^-}}{O^{2^-}}Si_nO_{3n+1}^{2n+2^-}.$$

Si l'on pose

$$r=k_{1n}\frac{SiO_4^{4^-}}{O^{2^-}}, \quad (2)$$

il vient :

$$Si_{n+1}O_{3n+4}^{2n+4^-}=r.Si_nO_{3n+1}^{2n+2^-}. \quad (3)$$

On voit d'après l'expression (3) que les fractions ioniques (assimilées aux activités) sont en progression géométrique de raison r.

Rappel de la théorie de Toop et Samis. — Toop et Samis [3], à la suite de Huggins [4] et de Flood et coll. [5] admettent que les équilibres acido-basiques faisant intervenir la silice se ramènent à l'équation

$$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-+O^{2^-} \rightleftarrows 2\left(-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O^-\right),$$

qu'ils notent :

$$O_0+O^{2^-} \rightleftarrows 2O^-.$$

La constante de cet équilibre a une valeur unique

$$\frac{O_0.O^{2^-}}{(O^-)^2}=k. \quad (4)$$

Cette hypothèse implique l'équivalence de tous les O^-, sans que leur réactivité soit affectée par la présence d'autres O^- liés au même atome de silicium.

CONDITION D'IDENTITÉ DES THÉORIES DE MASSON ET DE TOOP ET SAMIS. — On calcule facilement à partir de l'équation (3) les expressions suivantes :

Nombre total d'anions silicate :

(5) $$\sum_1^\infty Si_n O_{3n+1}^{2n+2^-} = SiO_4^{4^-} (1+r+r^2+r^3 \ldots) = \frac{SiO_4^{4^-}}{1-r},$$

nombre total d'atomes de silicium :

(6) $$\sum_1^\infty n\, Si_n O_{3n+1}^{2n+2^-} = SiO_4^{4^-} (1+2r+3r^2+4r^3 \ldots) = \frac{SiO_4^{4^-}}{(1-r)^2},$$

charge totale (O^-) :

(7) $$\sum_1^\infty (2n+2)\, Si_n O_{3n+1}^{2n+2^-} = 2\, SiO_4^{4^-} (2+3r+4r^2+5r^3 \ldots) = 2\, SiO_4^{4^-} \frac{2-r}{(1-r)^2},$$

nombre total d'atomes d'oxygène non porteurs de charge (O_0) :

(8) $$\left\{\begin{array}{l} \sum_2^\infty (n-1)\, Si_n O_{3n+1}^{2n+2^-} = SiO_4^{4^-} (r+2r^2+3r^3 \ldots) \\ O_0 = \dfrac{r\, SiO_4^{4^-}}{(1-r)^2}. \end{array}\right.$$

Si l'on reporte ces valeurs dans l'expression (4) on trouve

$$k = r \frac{(1-r)^2 . O^{2^-}}{4\, SiO_4^{4^-} (2-r)^2},$$

comme

$$r = k_{1n} \frac{SiO_4^{4^-}}{O^{2^-}},$$

il vient

$$k = \frac{k_{1n}(1-r)^2}{4(2-r)^2}.$$

Cette quantité n'est pas constante, car r varie avec la composition. Montrons que l'on trouve une constante si, au lieu de faire intervenir tous les O^-, on ne fait intervenir que ceux ($O^-_{III,\,IV}$) qui correspondent à une troisième et à une quatrième ionisation sur un atome de silicium. De tels $O^-_{III,\,IV}$ sont au nombre de deux pour tous les anions, aussi bien pour $SiO_4^{4^-}$ que pour les polyanions, à condition d'admettre qu'ils sont linéaires. Donc

$$O^-_{III,\,IV} = 2 \sum Si_n O_{3n+1}^{2n+2^-} = 2 \frac{SiO_4^{4^-}}{1-r}.$$

Si l'on reporte dans l'expression (4) :

$$k = \frac{(r . SiO_4^{4^-}/(1-r)^2) . O^{2^-}}{(2\, SiO_4^{4^-}/(1-r))^2} = \frac{r . O^{2^-}}{4\, SiO_4^{4^-}} = \frac{k_{1n}}{4} \quad \text{quantité constante.}$$

La théorie de Masson est donc équivalente à celle de Toop et Samis à condition d'admettre que les polyanions sont linéaires et que n'interviennent dans la réaction d'équilibre que les O^- terminaux.

INTERPRÉTATION STATISTIQUE DE LA THÉORIE DE MASSON. — Les résultats de Masson peuvent être retrouvés par un raisonnement statistique basé sur l'équiprobabilité d'existence des O_{III}^- et O_{IV}^-, chaque atome de silicium étant porteur par ailleurs de deux O^- inamovibles (O_I^- et O_{II}^-).

On raisonne sur un système comportant 1 mole de SiO_2. Il est obtenu par réaction de x ions-gramme de O^{2-} sur 1 mole de silice, selon l'équation

$$O_0+O^{2-} \rightarrow 2O^-,$$

d'où

$$O^-=2x, \qquad O_0=2-x,$$

comme

$$O^-_{I,II}=2, \qquad O^-_{III,IV}=2x-2.$$

Comme il n'y a pour ces $O^-_{III,IV}$ que deux liaisons disponibles sur chaque atome de silicium, les deux premières étant occupées par les $O^-_{I,II}$ la probabilité de troisième ou de quatrième ionisation est

$$p=\frac{2x-2}{2}=x-1.$$

La probabilité complémentaire est

$$q=1-p=2-x.$$

On en déduit la probabilité des différentes formes ioniques

$$SiO_4^{4-}: \quad O^-_{III}-\underset{\underset{O_{II}^-}{|}}{\overset{\overset{O_I^-}{|}}{Si}}-O^-_{IV}, \qquad p \quad p \quad \rightarrow p^2$$

$$Si_2O_7^{6-}: \quad O^-_{III}-\underset{\underset{O_{II}^-}{|}}{\overset{\overset{O_I^-}{|}}{Si}}-O-\underset{\underset{O_{II}^-}{|}}{\overset{\overset{O_I^-}{|}}{Si}}-O^-_{III}, \qquad p \quad q \quad p \quad \rightarrow p^2 q$$

$$Si_3O_{10}^{8-}: \quad O^-_{III}-\underset{\underset{O_{II}^-}{|}}{\overset{\overset{O_I^-}{|}}{Si}}-O-\underset{\underset{O_{II}^-}{|}}{\overset{\overset{O_I^-}{|}}{Si}}-O-\underset{\underset{O_{II}^-}{|}}{\overset{\overset{O_I^-}{|}}{Si}}-O^-_{III}, \qquad p \quad q \quad q \quad p \quad \rightarrow p^2 q^2,$$

etc.

l'insertion d'un — SiO_3^{2-} — multiplie la probabilité par q. Les probabilités et par suite les abondances relatives des polyanions sont donc en progression géométrique de raison $q=2-x$, équivalente au r de Masson.

Il s'ensuit que $p=1-r$.

VÉRIFICATION DU BILAN :

$$SiO_4^{4-}=p^2;$$

$$-SiO_3^{3-}=2\sum_1^{\infty} Si_n O_{3n+1}^{2n+2-}=\frac{2\,SiO_4^{4-}}{1-q}=\frac{2qp^2}{1-q}=2pq,$$

$$-\underset{|}{Si}O_2^{2-}=\sum_2^{\infty}(n-2)\,Si_n O_{3n+1}^{4n+2-}=\sum(n-2)\,q^2\,SiO_4^{4-}q^n=q^2\frac{p^2}{(1-q)^2}=q^2.$$

On vérifie bien que le nombre total d'atomes de silicium $p^2+2pq+q^2$ est égal à 1.

(*) Remise le 8 octobre 1979; acceptée, après révision, le 5 novembre 1979.

[1] C. R. MASSON, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 51, (3), 1968, p. 135-143.
[2] P. J. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
[3] G. W. TOOP et C. S. SAMIS, *Trans. A.I.M.E.*, 224, (5), 1962, p. 878-887.
[4] M. I. HUGGINS, KUAN-HAN SUN et A. SILVERMAN, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 26, (12), 1943, p. 393-398.
[5] H. FLOOD et T. FÖRLAND, *Acta. Chem. Scand.*, 1, 1947, p. 592-604 et (9), p. 790-798.
[6] M. TEMKIN, *Zh. Fiz. Khim.*, 20, (1), 1946, p. 105-110.

Laboratoire central des Ponts et Chaussées,
Service de Chimie, 58, boulevard Lefèbvre, 75732 Paris Cedex 15.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude de quelques complexes métalliques de l'acide pyrophosphorique.* Note (*) de **Albert Delannoy, Jean Hennion, Jean-Claude Bavay** et **Jacques Nicole**, présentée par Gaston Charlot.

La stabilité des complexes du pyrophosphate avec les ions Na^+, K^+, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+} et Ni^{2+} a été étudiée par potentiométrie dans des conditions opératoires originales : 25°C et chlorure de tétraméthylammonium (0,5 mole/l).
Dans le cas des métaux alcalins, nous avons mis en évidence l'existence de deux complexes du type $MP_2O_7^{3-}$ et $MHP_2O_7^{2-}$. La détermination des constantes de stabilité a été obtenue à partir des courbes de neutralisation des sels correspondants par l'acide chlorhydrique.
Avec les cations métalliques bivalents, les ions pyrophosphate donnent deux complexes du type $MP_2O_7^{2-}$ et $M(P_2O_7)_2^{6-}$, et un composé peu soluble de formule $M_2P_2O_7$. Les constantes de stabilité de ces complexes ont été calculées à partir des courbes potentiométriques obtenues lors de l'addition d'ions métalliques au pyrophosphate. Les produits de solubilité des composés peu solubles ont été déterminés par redissolution acide.
Le calcul des différentes constantes a nécessité la détermination des constantes d'acidité de l'acide pyrophosphorique dans les conditions opératoires définies précédemment.

The stability of complexes of pyrophosphate with Na^+, K^+, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+} and Ni^{2+} ions has been studied by potentiometry in some uncommon conditions: at 25°C and 0,5 mole/l ammonium-tetramethyl chloride used as medium.
In the case of alkaline metals, we have shown the presence of two complexes: $MP_2O_7^{3-}$ and $MHP_2O_7^{2-}$. The determination of stability constants was obtained from the neutralisation curves of the corresponding salts by hydrochloric acid.
With bivalent metallic cations, pyrophosphate ions give two types of complexes $MP_2O_7^{2-}$ and $M(P_2O_2)_2^{6-}$, and one slightly soluble compound with formula $M_2P_2O_7$. The stability constants of these complexes have been calculated from the potentiometric curves obtained while adding the metallic ions to the pyrophosphate. The solubility products of the slightly soluble compounds have been determined by dissolving them in acid.
It is necessary to determine the acidity constants of pyrophosphoric acid in the same experimental conditions described above in order to calculate the different constants.

Dans le cadre d'une étude sur les complexes métalliques des ions phosphate, nous avons choisi pour débuter la série l'acide pyrophosphorique $H_4P_2O_7$. Bien que de nombreux travaux portent sur les acidités et les propriétés complexantes de cet acide, les résultats collationnés dans la littérature ([1] à [3]) sont peu concordants, surtout ceux qui concernent les deux premières acidités et les complexes métalliques.

Nous avons choisi la force ionique de 0,5 mole/l, car l'addition des réactifs en concentration de l'ordre de 10^{-3} mole/l modifie très peu la force ionique du milieu et, de plus, à cette concentration en électrolyte, le coefficient d'activité du proton apparaît très proche de l'unité lors de l'étalonnage de la chaîne de mesure potentiométrique. Les ions pyrophosphate n'étant pas considérés comme complexants vis-à-vis des ions tétraalkylammonium [4], nous avons pris comme électrolyte le chlorure de tétraméthylammonium.

Dans cette étude réalisée à 25°C, nous avons déterminé les acidités réelles de l'acide pyrophosphorique dans un milieu totalement dépourvu d'ions alcalins, puis nous avons étudié les complexes alcalins et ceux des cations métalliques bivalents avec les ions pyrophosphate.

Pour calculer les constantes de stabilité des complexes, il est nécessaire de déterminer les constantes d'acidité de l'acide pyrophosphorique. La courbe potentiométrique d'acidification du pyrophosphate de tétraméthylammonium, préparé par échange d'ion selon la méthode mise au point par Lambert [5], montre que les deux premières acidités de l'acide pyrophosphorique sont confondues et que les deux autres sont bien séparées (saut de pH de 3 à 5 et 6,5 à 8 respectivement).

A partir de la courbe d'acidification, nous avons calculé au moyen des méthodes classiques les valeurs des quatre constantes d'acidité dans le milieu considéré, exprimées en concentrations molaires.

Les résultats sont regroupés dans le tableau I.

TABLEAU I

pk_1	1,38 ± 0,03	pk_3	5,97 ± 0,01
pk_2	1,88 ± 0,02	pk_4	8,46 ± 0,01

Lorsque l'acidification du pyrophosphate de tétraméthylammonium par l'acide chlorhydrique est effectuée en présence des ions alcalins Na^+ et K^+, l'allure de la courbe potentiométrique est similaire à celle obtenue en leur absence. Il n'existe qu'un décalage vers les pH plus acides jusqu'à la deuxième équivalence, les différentes courbes étant ensuite confondues. Le décalage augmente avec la concentration en ions alcalins et est plus important avant la première équivalence qu'entre la première et la deuxième. Il est supérieur avec le sodium à celui obtenu avec le potassium.

Il apparaît donc que les ions Na^+ et K^+ sont complexés par les espèces $P_2O_7^{4-}$ et $HP_2O_7^{3-}$ successivement, que les complexes sodiques sont plus stables que les complexes potassiques et que les complexes protonés sont moins stables que les complexes neutres.

Les différentes espèces chimiques présentes en solution sont reliées entre elles suivant le schéma :

$$P_2O_7^{4-} \underset{H^+}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}} HP_2O_7^{3-} \underset{H^+}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} H_2P_2O_7^{2-}$$

$$P_2O_7^{4-} \underset{K_{MP}}{\overset{M^+}{\rightleftharpoons}} MP_2O_7^{3-} \qquad HP_2O_7^{3-} \underset{K_{MHP}}{\overset{M^+}{\rightleftharpoons}} MHP_2O_7^{2-} \qquad H_2P_2O_7^{2-} \underset{K^M_{MHP}}{\overset{M^+,\ H^+}{\rightleftharpoons}} MHP_2O_7^{2-}$$

$$MP_2O_7^{3-} \underset{H^+}{\overset{K^{MHP}_{MP}}{\rightleftharpoons}} MHP_2O_7^{2-}$$

Les bilans des concentrations en ions alcalins, en pyrophosphate et en acide ajouté permettent de calculer les diverses constantes définies ci-dessus pour différents mélanges chlorure de tétraméthylammonium-chlorure alcalin de concentration totale 0,5 mole/l.

Les valeurs numériques relatives aux constantes, toujours exprimées en concentrations molaires, sont regroupées dans le tableau II.

TABLEAU II

Ion alcalin..... Constante	Na^+	K^+
log K_{MP}..........	1,94 ± 0,05	1,50 ± 0,07
log K_{MHP}.........	0,68 ± 0,03	0,46 ± 0,04
log K^{MHP}_{MP}.........	7,2 ± 0,2	7,4 ± 0,2
log K^{M}_{MHP}.........	5,3 ± 0,1	5,5 ± 0,1

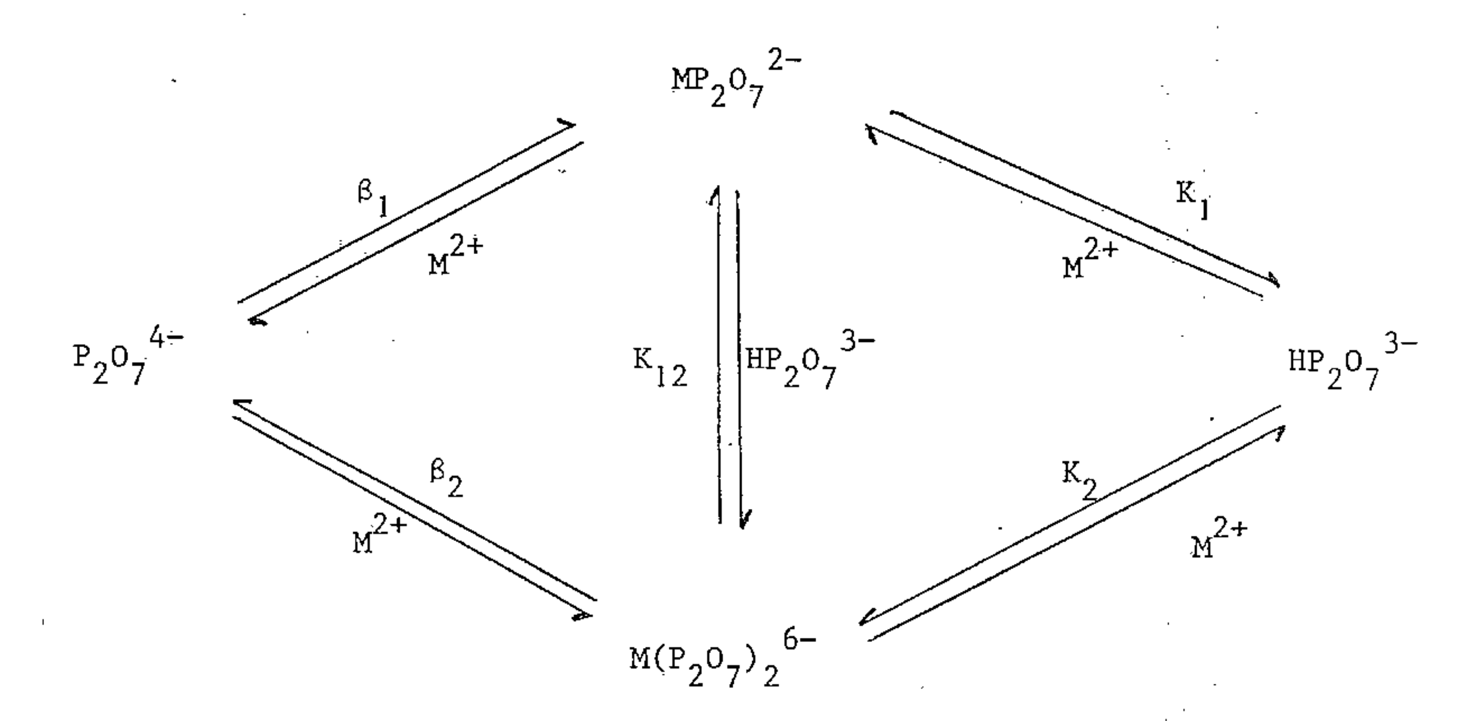
En comparant la répartition des espèces pyrophosphate en fonction du pH, nous remarquons que les domaines d'existence et de prédominance de l'espèce $H_2P_2O_7^{2-}$ sont moins importants en présence d'ions alcalins qu'en milieu chlorure de tétraméthylammonium pur. Mais ce qui est surtout remarquable, c'est la grande diminution des concentrations

des espèces $HP_2O_7^{3-}$ et $P_2O_7^{4-}$ lorsqu'il y a des ions alcalins dans le milieu. Pour une concentration initiale en ions Na^+ de 0,5 mole/l, le maximum de concentration en $HP_2O_7^{3-}$ passe de 90 à 25 % de la concentration totale en pyrophosphate; l'effet est encore plus remarquable pour $P_2O_7^{4-}$, la concentration passant de 97 à 2 % du total à pH 10.

L'existence de l'espèce $KHP_2O_7^{2-}$ n'est pas mentionnée dans la littérature. L'étude conductimétrique de l'action du pyrophosphate sur les cations bivalents Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+} et Ni^{2+} montre qu'elle est similaire pour chaque cation. Nous observons, quel que soit le sens d'addition des réactifs, la formation de deux complexes de rapport complexant/métal successivement égal à 1/1 et 2/1, et la précipitation d'un sel de formule $M_2P_2O_7$ dont la teinte est caractéristique de chaque métal (bleue pour le cuivre, blanche pour le zinc, rose pour le cobalt et verte pour le nickel). Ces résultats concordent assez bien avec ceux de Bobtelsky [6], Vaid [7] et Malik [8].

Les courbes potentiométriques obtenues lors de l'addition d'ions métalliques à une solution de pyrophosphate de tétraméthylammonium confirment les résultats de la conductimétrie et montrent deux types de réactions. Avec le cuivre et le zinc, les courbes présentent deux sauts de pH pour des rapports complexant/métal égaux à 1/2 et 1. Avec le cobalt et le nickel les courbes sont confondues et ne présentent qu'un seul saut de pH pour le rapport 1. Pour les quatre cations, nous observons un palier de précipitation correspondant au rapport métal/complexant égal à 2. Cette précipitation ne permet pas une étude potentiométrique de la complexation dans le sens inverse d'addition des réactifs. L'addition des cations se caractérise par une diminution du pH de la solution assez importante pour être due à la libération de protons, ce qui signifie que le pyrophosphate réagit sous une forme protonée. Le domaine de pH dans lequel se déroulent les réactions étant compris entre 9,6 et 7,5, nous admettons que c'est l'espèce $HP_2O_7^{3-}$ qui réagit initialement.

Les différentes espèces en solution sont reliées entre elles suivant le schéma :



Les valeurs relatives aux constantes de stabilité β_1 et β_2 et de formation K_1, K_2 et K_{12} sont regroupées dans le tableau III.

Les résultats numériques sont conformes à ceux escomptés d'après l'analyse qualitative des courbes potentiométriques. Les complexes du type $MP_2O_7^{2-}$ apparaissent plus stables que ceux du type $M(P_2O_7)_2^{6-}$ pour le cuivre et le zinc, c'est l'inverse pour le cobalt et le nickel, quoique pour ces deux derniers, les stabilités respectives soient très proches l'une de l'autre. Cependant la présence du sel peu soluble perturbe, plus ou moins suivant le cation, la complexation.

TABLEAU III

Ion.......... Constante	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+} et Ni^{2+}
log β_1............	3,48 ± 0,03	4,09 ± 0,06	1,75 ± 0,02
log β_2............	4,65 ± 0,05	4,81 ± 0,04	4,17 ± 0,06
log K_1............	− 4,98 ± 0,04	− 4,30 ± 0,06	− 6,70 ± 0,03
log K_2............	− 12,26 ± 0,05	− 12,10 ± 0,04	− 12,75 ± 0,07
log K_{12}............	− 7,3 ± 0,1	− 7,7 ± 0,1	− 6,05 ± 0,07

En suivant par potentiométrie la redissolution des sels métalliques par l'acide chlorhydrique, nous avons pu déterminer leur produit de solubilité dans le milieu considéré : $K_s = (M^{2+})^2 (P_2O_7^{4-})$, dont nous n'avons relevé aucune trace dans la littérature. Les valeurs numériques exprimées en $mole^3.l^{-3}$ sont regroupées dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Sel	− log K_s	Sel	− log K_s
$Cu_2P_2O_7$, 4 H_2O....	16,2 ± 0,1	$Co_2P_2O_7$, 6 H_2O....	15,3 ± 0,1
$Zn_2P_2O_7$, 3 H_2O....	15,6 ± 0,1	$Ni_2P_2O_7$, 6 H_2O.....	13,3 ± 0,1

Il est à remarquer que le sel de nickel est beaucoup plus soluble que les trois autres, dont la solubilité est du même ordre.

La comparaison des résultats obtenus antérieurement par d'autres auteurs avec les nôtres est rendue délicate, étant donné la grande diversité des valeurs numériques des constantes de stabilité des complexes métalliques de l'acide pyrophosphorique et des milieux expérimentaux. De plus, la plupart des auteurs ont utilisé l'acidification de mélanges métal-pyrophosphate comme méthode d'étude, ce qui peut modifier sensiblement la répartition des espèces en solution par rapport à notre méthode, les zones de pH étudiées étant différentes. Qualitativement, nous pouvons cependant relever une bonne coïncidence avec nos résultats et ceux de la littérature.

(*) Remise le 9 juillet 1979, acceptée après révision le 12 novembre 1979.

[1] *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Spécial Publication n° 17, The Chemical Society, London, 1964, p. 190.
[2] *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Supplément n° 1, Spécial Publication n° 25, The Chemical Society, London, 1971, p. 112.
[3] *Critical Stability Constants*, Plenum Press, New York, 4, 1976, p. 59.
[4] LAMBERT et WATTERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4262.
[5] LAMBERT, *Thèse*, Ohio University, 1957.
[6] BOBTELSKY et KERTES, *J. Appl. Chem.*, 5, 1955, p. 675.
[7] VAID et RAMA CHAR, *Bull. India Sect. Electrochem. Soc.*, 7, 1958, p. 5.
[8] MALIK et SINGH, *J. Indian Chem. Soc.*, LIII, 1976, p. 77.

A. D. et J. N. : *Laboratoire de Chimie analytique, École nationale supérieure de Chimie de Lille*, B.P. n° 40, 59650 *Villeneuve d'Ascq;*
J. H. et J. C. B. : *Groupe d'Études appliquées, U.E.R. de Chimie, Université des Sciences et Techniques de Lille*, 59655 *Villeneuve d'Ascq Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure cristalline de monoaquo-octofluoro-triuranylate de potassium trihydrate* $K_2\,[(UO_2)_3F_8-H_2O].\,3\,H_2O$. Note (*) de **Nguyen Quy Dao, Sadok Chourou** et **Noël Rodier**, présentée par Paul Bastien.

$K_2(UO_2)_3F_8-H_2O.3\,H_2O$ (I) cristallise dans le système orthorhombique C 2 *cm* : $a = 8,39_5\,(5)$; $b = 14,12_8\,(10)$; $c = 13,66_8\,(10)$ Å; Z = 4; V = 1 622 Å³. Coefficient de reliabilité R = 0,046 pour 1 446 réflexions. La structure est composée de feuillets $[(UO_2)_3F_8-H_2O]^{2-}_{\infty}$ séparés par des couches de cations et de molécules d'eau. (I) et son homologue de rubidium sont isostructuraux.

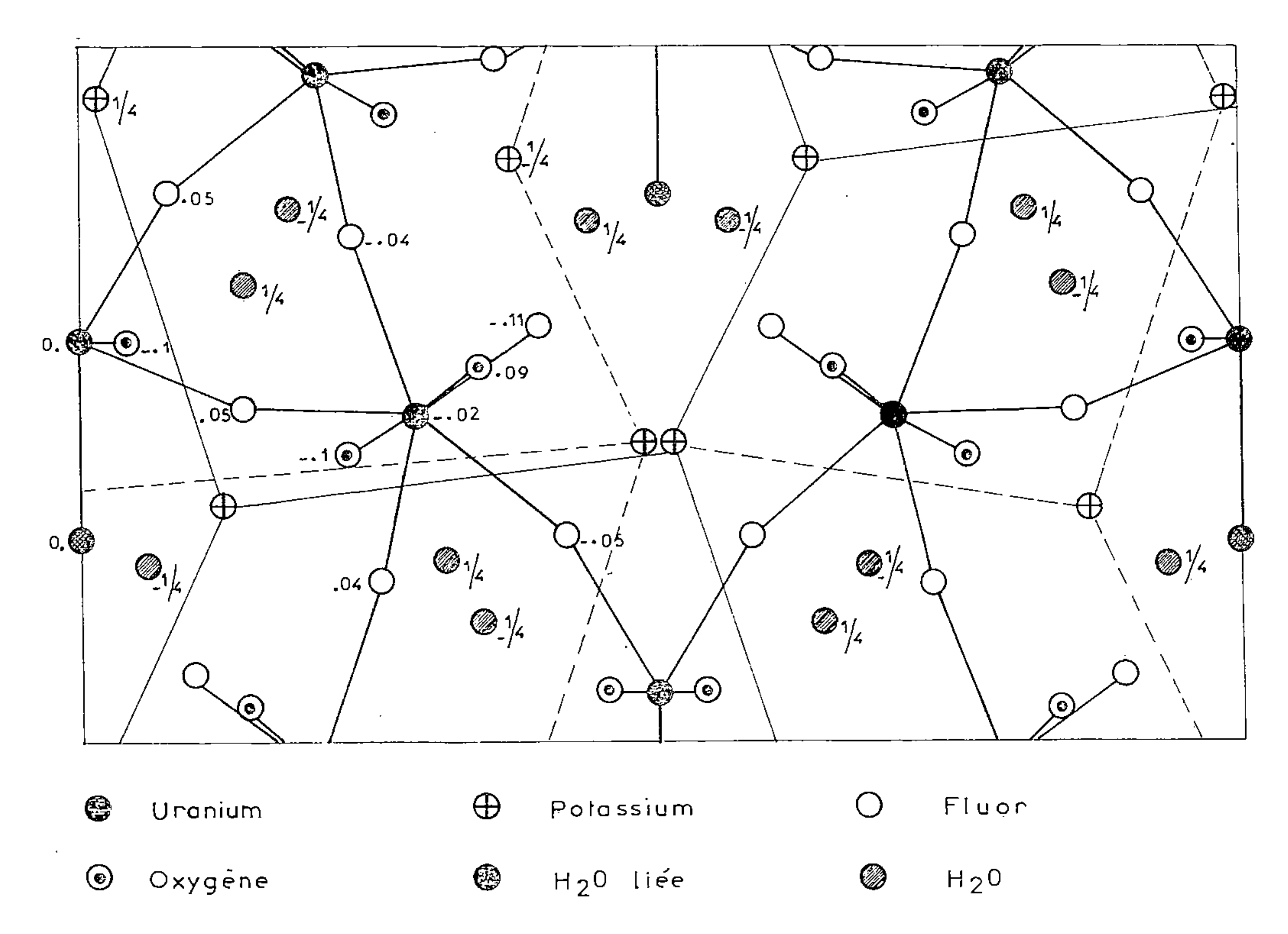
$K_2(UO_2)_3F_8-H_2O.3\,H_2O$ (I) crystallises in the orthorhombic system, space group C 2 cm : $a = 8.39_5\,(5)$; $b = 14.12_8\,(10)$; $c = 13.66_8\,(10)$ Å; Z = 4; V = 1,622 Å³. *The final* R *is* 0.046 *for* 1 446 *reflections. The crystal structure is composed of* $[(UO_2)_3F_8-H_2O]^{2-}_{\infty}$ *sheets separated by layers formed by cations and water molecules. (I) and its rubidium analog are isostructural.*

L'étude structurale du composé $K_2\,(UO_2)_3F_8-H_2O.3\,H_2O$ (I) a été menée dans le cadre d'une recherche sur les possibilités des ions uranyle à se polymériser en présence des ions fluorure. Les cristaux de (I) ont été préparés selon la méthode décrite par Sergienko et Davidovich [1] en mélangeant deux solutions de fluorure d'uranyle et de fluorure de potassium de concentrations respectives de 7 et 15 % en poids suivant le rapport molaire 1 : 1. Les cristaux obtenus sont de couleur jaune-verdâtre. Ils se présentent sous deux formes différentes : la première est un prisme droit allongé et la deuxième est une plaquette. Au microscope polarisant, ces cristaux s'éteignent bien, mais lorsqu'on les examine par diffraction des rayons X, tous les cristaux du premier type s'avèrent être mâclés, alors que ceux du second présentent quelquefois des monocristaux.

Les paramètres de la maille orthorhombique affinés à partir des mesures effectuées sur diffractomètre à quatre cercles sont les suivants : $a = 8,39_5\,(5)$, $b = 14,12_8\,(10)$, $c = 13,66_8\,(10)$ Å, Z = 4, $d_{th} = 4,48\,g.cm^{-3}$ ($d_{exp} = 4,2\,g.cm^{-3}$). Les lois d'extinction sont les suivantes : $h\,k\,l : h + k = 2\,n + 1$; $h\;0\;l : l = 2\,n + 1$. Elles correspondent à trois groupes spatiaux possibles : C $m\,c\,2_1$, C 2 $c\,m$ et C $m\,c\,m$. Les intensités diffractées ont été obtenues grâce à un diffractomètre automatique «CAD4 Enraf-Nonius», en utilisant la radiation MoK_{α} du molybdène et un monochromateur de graphite et en opérant suivant le mode $\omega/2\,\theta$. 1 449 réflexions indépendantes pour θ inférieur à 33° ont été conservées pour la résolution de la structure dont le critère est $I_0 > 2\,\sigma\,(I_0)$. Les intensités sont corrigées des effets de Lorentz et de polarisation. Le phénomène d'absorption, très perturbant dans le cas des cristaux en forme de plaquettes, a été corrigé en déterminant très précisément la morphologie du cristal à l'aide du diffractomètre [dimensions : $0,375 \times 0,235 \times 0,025\,mm^3$, limité par (001), (010) et (110)] et en utilisant le programme de correction d'absorption basé sur la méthode numérique (intégration par la méthode de Gauss) [2].

Le groupe spatial (C 2 $c\,m$) et la structure ont été déterminés grâce à la méthode de l'atome lourd. L'affinement, conduit en rendant anisotropes les coefficients d'agitation thermique des atomes lourds (U et K), converge normalement et le coefficient de reliabilité R est égal à 0,046 au dernier cycle d'affinement. Seuls les atomes d'uranium ont été corrigés de la diffusion anomale. Le tableau I présente les coordonnées atomiques de tous les atomes et leur coefficient d'agitation thermique. Le tableau II donne les distances interatomiques et les angles valenciels de I concernant la coordination des deux sortes d'atomes d'uranium. La figure montre la projection de la structure sur le plan (a, b). On constate que la structure de I est isostructurale de son homologue de rubidium [3].

La structure est composée de feuillets d'anions complexes de formules $[(UO_2)_3F_8-H_2O]_\infty^{2-}$ séparés par des couches de cations K^+ et de molécules d'eau situés dans les plans de cote 1/4 et 3/4. Le feuillet se trouve pratiquement dans les plans de cote 0 et 1/2 (l'atome s'écartant le plus de ce plan est l'atome F (3) à 0,92 Å), constitué des atomes de fluor et de la molécule d'eau directement liée à l'uranium. Trois des quatre atomes de fluor F(1), F(2) et F(4) servent de pont pour la polymérisation. Le quatrième fluor F (3) est non pontant. On peut considérer en fait le feuillet comme formé à partir d'un motif trinucléaire de formule $[(UO_2)_3F_5-H_2O-F_{6/2}]_\infty^{2-}$. Trois atomes de fluor jouent le rôle de pont assurant la jonction



entre les trois groupements d'uranyle et formant ainsi un cycle presque plan. Les deux autres atomes de fluor sont les deux F(3) non pontant. La formation du feuillet se fait par les six autres atomes de fluor faisant la jonction avec les motifs voisins. Dans le composé $K_3(UO_2)_3F_9-H_2O.2H_2O$ (II) [4], nous avons un motif analogue de formule $[(UO_2)_3F_7-H_2O-F_{4/2}]_\infty^{3-}$. Dans celui-ci, le cycle constitué de trois atomes d'uranium et de trois atomes de fluor pontant est un cycle gauche. Il y a quatre atomes de fluor non pontant et quatre autres se partageant avec les motifs voisins. La longueur de la liaison $U-H_2O$ liée dans I de 2,43(5) Å est sensiblement plus grande que celle observée dans II ($U-H_2O = 2,26$ (3) Å). Cette molécule d'eau liée est distante de 2,60 (3) Å de deux atomes de fluor F (3) des motifs voisins et de 2,72 (3) Å de deux atomes de fluor F (1) du même motif. La distance plus courte de F (3)$-H_2O$ semble montrer que les liaisons hydrogène de l'eau sont plus dirigées vers les atomes de fluor F (3) c'est-à-dire que les liaisons hydrogène sont interioniques. Les autres molécules d'eau et les atomes de potassium se trouvent dans le plan de cote 1/4. Les plus proches atomes sont les atomes de potassium de la couche et il est difficile de déterminer la direction des liaisons hydrogène. Les atomes

TABLEAU I

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique ($\times 10^3$) *intervenant dans l'expression du facteur de température :*

$$\exp\left[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl)\right]$$

et facteur d'agitation thermique isotrope B (Å^2) *pour les atomes légers*. Les écart-types sont mis entre parenthèses.

	x	*y*	*z*	β_{11} ou B	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
U (1)...........	.5338 (18)	.29481 (5)	−.02261 (5)	1,98 (30)	.85 (3)	1,59 (3)	−.07 (5)	.05 (5)	−.07 (2)
U (2)...........	.4278 (17)	.0	.0	2,62 (30)	.66 (4)	1,77 (5)	.0	.0	.11 (4)
K (1)...........	.0720 (23)	−.0118 (8)	.25	13,5 (2.0)	3,52 (50)	4,95 (60)	2,48 (78)	.0	.0
K (2)...........	.6598 (21)	.1291 (8)	.25	5,9 (1.1)	4,27 (50)	4,00 (50)	1,24 (66)	.0	.0
F (1)............	.5221 (25)	.1450 (9)	.0542 (9)	1,14 (20)					
F (2)............	.7791 (25)	.2634 (10)	.0456 (11)	1,35 (22)					
F (3)............	.4011 (25)	.4013 (10)	−.1142 (11)	1,41 (22)					
F (4)............	.7079 (27)	.4187 (11)	−.0516 (12)	1,98 (26)					
O (1)...........	.4703 (30)	.3481 (14)	.0869 (14)	1,80 (30)					
O (2)...........	.5986 (30)	.2375 (14)	−.1268 (14)	1,76 (28)					
O (3)...........	.4330 (34)	−.0435 (14)	.1204 (14)	2,06 (28)					
H_2O (1).........	.7171 (58)	.0	.0	3,83 (76)					
H_2O (2).........	.2492 (46)	.4360 (23)	.25	2,41 (51)					
H_2O (3).........	.3398 (48)	.1457 (23)	.25	2,49 (53)					
H_2O (4).........	.7436 (44)	.3192 (22)	.25	2,13 (45)					

TABLEAU II

Distances interatomiques (Å) *et angles valenciels* (°) *caractéristiques de* I.
L'écart-type est mis entre parenthèses.

U (1)−U (2)	4,270 (5) Å		
U (1)−U (2)	4,408 (5)		
U (1)−U (1)	4,427 (2)		
U (1)−O (1)	1,76 (2)	U (2)−O (3)	1,76 (2) Å
U (1)−O (2)	1,75 (2)		
U (1)−F (1)	2,37 (2)	U (2)−F (1)	2,32 (2)
U (1)−F (2)	2,30 (2)		
U (1)−F (2)	2,31 (2)		
U (1)−F (3)	2,25 (2)	U (2)−H_2O (1)	2,43 (6)
U (1)−F (4)	2,31 (2)	U (2)−F (4)	2,29 (2)
O (1)−U (1)−O (2)	178 (1)°	O (3)−U (2)−O (3)	177 (2)°
F (1)−U (1)−F (2)	72 (1)	F (1)−U (2)−F (4)	74 (1)
F (2)−U (1)−F (4)	70 (1)	F (4)−U (2)−F (4)	72 (2)
F (4)−U (1)−F (3)	73 (1)	F (1)−U (2)−H_2O (1)	70 (1)
F (3)−U (1)−F (2)	73 (2)		
F (2)−U (1)−F (1)	73 (1)		
O (1)−U (1)−F ([a])	90		
O (2)−U (1)−F ([a])	90	O (3)−U (2)−F ([a])	90

([a]) Moyenne des angles que fait l'oxygène avec les atomes du plan équatorial.

de potassium forment un réseau hexagonal irrégulier dont les côtés sont respectivement 3,99 (2), 5,13 (2) et 6,85 (1) Å. Nous avons tracé sur la figure en traits plein et tiré les deux réseaux de potassium se trouvant dans les plans de cote 1/4 et 3/4. La structure en couches de I explique la morphologie du cristal et la faible épaisseur de la plaquette a pour direction l'axe *c* du cristal.

(*) Remise le 15 octobre 1979, acceptée, après révision, le 5 novembre 1979.

[1] V. I. SERGIENKO et R. L. DAVIDOVICH, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, Ser. Khim. 9, 1968, p. 71.
[2] P. COPPENS et coll. *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 1035.
[3] Y. N. MICHAILOV, S. B. IVANOV, V. G. KUZNETSOV et R. L. DAVIDOVICH, *Koord. Khim.* 2, 1976, p. 95.
[4] S. CHOUROU, C. BOIS et NGUYEN QUY DAO, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 879.

Laboratoire de Chimie et Physicochimie minérales,
École Centrale des Arts et Manufactures, Grande Voie des Vignes,
92290 *Châtenay-Malabry;*
Département de Chimie, Faculté de Médecine de Tunis,
9, *avenue Zouheir-Essefi, Tunis, Tunisie;*
Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques,
rue J.-B.-Clément, 92290 *Châtenay-Malabry.*

COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

CONTENTS

VOLUME 289 — SECTION C

No. 16 — SESSION OF DECEMBER 17th 1979

Physical Chemistry

Solid State Chemistry

Metallography

This paper is an attempt to describe the metallographic procedure which showed the evidence of an iron rich phase precipitation in unalloyed titanium containing about 400×10^{-6} *in weight of iron.*

This identification, with the help of a scanning electron microscope and an energy dispersive spectrometer, is only possible by examination of polished but unetched samples because the dissolving of iron rich precipitates by the etching.

Macromolecular Chemistry

The decomposition kinetics of azobisisobutyronitrile (AIBN) in presence of $ZnCl_2$ *have been investigated in dibutylphtalate by a gazometric technique. The decomposition rates* k_d *of AIBN have been determined at 60 and 80°C at different concentrations of* $ZnCl_2$.

The linear increase of k_d *with* $ZnCl_2$ *concentration has been explained by the formation of a (AIBN-*$ZnCl_2$*) complex according to the equilibrium relation:*

$$AIBN + ZnCl_2 \rightleftarrows (AIBN, ZnCl_2).$$

Crystal Chemistry

Silicate chain distribution is calculated through a statistical method, assuming equiprobability of the two first or of the second and third oxygen atoms linked to silicon atoms.

AsF_3 *crystallizes in the orthorhombic system, space group* $Pn2_1a$, *parameters* $a = 7.018$ (5) Å, $b = 7.315$ (6) Å, $c = 5.205$ (6) Å *and* Z = 4. *The structure is of molecular type, it exhibits bond lengths and bond angles for* AsF_3 *units closely related with the ones found by micro wave analysis in the vapour state. Arsenic atoms with their lone pairs are inserted in tricapped trigonal prims of fluorine atoms whose packing is rather different to the one shown by* $AsCl_3$ *and* $AsBr_3$.

Organic Chemistry

Free radical addition of cyclanones to vinyl, isopropenyl, and (1-*cyclen*-1 *yl*) *acetates, only yields Kharasch adducts, without any allylic hydrogens reaction, especially in the case of cyclenic structures.*

Phenylazide reacts on four aziridino-2 dioxaphospholanes 1,3,2 (**1** *to* **4**) *to give pentacoordinated phosphorus compounds involving a four membered cycle* (**5** *to* **8**). *The structure of these compounds has been well established by* ^{1}H *and* ^{31}P *NMR, mass spectroscopy and infrared spectroscopy.*

The rate of the reaction between bromine and eleven substituted anisoles has been studied in liquid sulfur dioxide at −23°C *with use of potentiometric measurements. The velocity constants range from* 10^{-3} *to* $6.10^3\ l.mole^{-1}.mn^{-1}$. *For bromination in para position of* $-OMe$ *group, the homogeneous correlation* $\log k^{P}_{g(SO_2)} = f(\sum \sigma^+)$ *reveals a satisfactory additivity of substitute effects* ($r = 0.994$) *and a slope* $\rho = -9.05$ *compared to* -6.28 *in water.*

COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLE DES ARTICLES

TOME 289 — N° 16 — SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

Séance du 17 décembre 1979

PARTIE SCIENTIFIQUE

Chimie physique

Chimie du solide

Métallographie

Chimie macromoléculaire

Cristallochimie

Chimie organique

TABLE DES ARTICLES

TOME 289 — N° 16 — SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

Séance du **17** décembre **1979**

AUTEURS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les conséquences immédiates d'un modèle très simple de microémulsion.* Note (*) de **Pierre Bothorel, Jacques Biais, Bernard Clin, Pierre Lalanne** et **Pierre Maelstaf,** transmise par Adolphe Pacault.

L'assimilation d'une microémulsion à une solution de micelles sphériques « eau dans l'huile » ou « huile dans l'eau » conduit à des équations phénoménologiques et structurales simples quand le tensio-actif est insoluble dans l'huile et dans l'eau. Plusieurs résultats expérimentaux sont retrouvés correctement malgré la simplicité du modèle.

By comparing microemulsions with a solution of spherical "water in oil" or "oil in water" micelles, one is led to simple phenomenological and structural equations when the tensio-active blend can be considered as a single compound insoluble in oil and in water. Several experimental properties can be correctly explained in spite of the crudeness of the model.

La structure des microémulsions ([1], [2]) a été déterminée récemment en utilisant des techniques variées ([3] à [6]). Des micelles « huile dans l'eau » et « eau dans l'huile » ont été mises en évidence, corroborant ainsi les hypothèses anciennes de Winsor (voir *fig.* 1). Les micelles à cœur aqueux (S_2) sont sphériques et présentent une très faible polydispersité [5] : il est donc possible de les caractériser par un rayon externe (r) et interne (r_E). Bien que plus polydispersées, les micelles S_1 peuvent également être caractérisées par des rayons moyens r et r_H.

Les divers états possibles d'un système quaternaire donné sont généralement représentés à l'aide d'un diagramme de phases pseudoternaire dont un sommet regroupe le mélange tensio-actif (le composé tensio-actif et l'alcool). Il est important de repérer sur ces diagrammes les zones d'existence des microémulsions, à la fois pour des raisons fondamentales et pratiques. Nous allons montrer qu'à l'aide d'un modèle très simple de microémulsion, il est possible : 1° de trouver dans le diagramme de phases des zones interdites aux microémulsions S_1 ou S_2; 2° de prévoir que ces micelles doivent pouvoir être diluées dans certaines conditions sans changement de diamètre; 3° d'imaginer deux mécanismes possibles d'inversion micellaire.

LE MODÈLE DE MICROÉMULSION. — Le mélange tensio-actif, de volume molaire $\overline{V}_T$, est insoluble dans l'eau et dans l'huile. Dans une microémulsion, les micelles sont supposées sphériques monodisperses. L'épaisseur e de l'interface occupé par le tensio-actif est constante ($e = r - r_H$ ou $r - r_E$). Cette hypothèse impose qu'à un rayon micellaire donné corresponde un rayon interne défini (r_E ou $r_H = r - e$) ainsi qu'une surface σ par tête polaire du tensio-actif. En effet, pour une microémulsion de type S_2 ou S_1 on a

$$(1) \qquad \sigma = \frac{3\overline{V}_T}{N_a}\left(\frac{r_E^2}{r^3 - r_E^3}\right),$$

$$(2) \qquad \sigma = \frac{3\overline{V}_T}{N_a}\left(\frac{r^2}{r^3 - r_H^3}\right),$$

où N_a est le volume d'Avogadro.

Les volumes des divers constituants de la microémulsion sont appelés V_T, V_E (eau), V_H (huile) avec $V = V_T + V_E + V_H = 100\ \text{cm}^3$.

LES GRANDEURS IMPORTANTES. — 1° *La fraction volumique micellaire.* — C'est la fraction du volume de la microémulsion occupé par les micelles. Pour des microémulsions « eau dans l'huile » et « huile dans l'eau », nous aurons respectivement :

$$(3) \qquad \varphi_E = \frac{V_E + V_T}{V} = 1 - \frac{V_H}{100} \quad \text{et} \quad \varphi_H = 1 - \frac{V_E}{100}.$$

2° *Le rapport volumique ψ eau ou huile/tensio-actif.* — C'est le volume d'eau ou d'huile dispersée dans les micelles par unité de volume de composé tensio-actif. Pour une microémulsion « eau dans l'huile » :

$$\frac{1}{\psi_E}+1=\frac{V_T}{V_E}+1=\frac{V_E+V_T}{V_E}=\left(\frac{r}{r_E}\right)^3=\left(1+\frac{e}{r_E}\right)^3, \tag{4}$$

et « huile dans l'eau » :

$$\frac{1}{\psi_H}=\left(1+\frac{e}{r_H}\right)^3. \tag{5}$$

Les conséquences du modèle et la confrontation avec l'expérience. — 1° L'équation (3) implique que la fraction micellaire volumique φ_E soit constante pour un volume d'huile donné. Par conséquent, le lieu des points correspondant à une valeur donnée de φ_E (micelles S_2) sur le diagramme ternaire volumique (voir *fig.* 1) est une droite. Or, la fraction

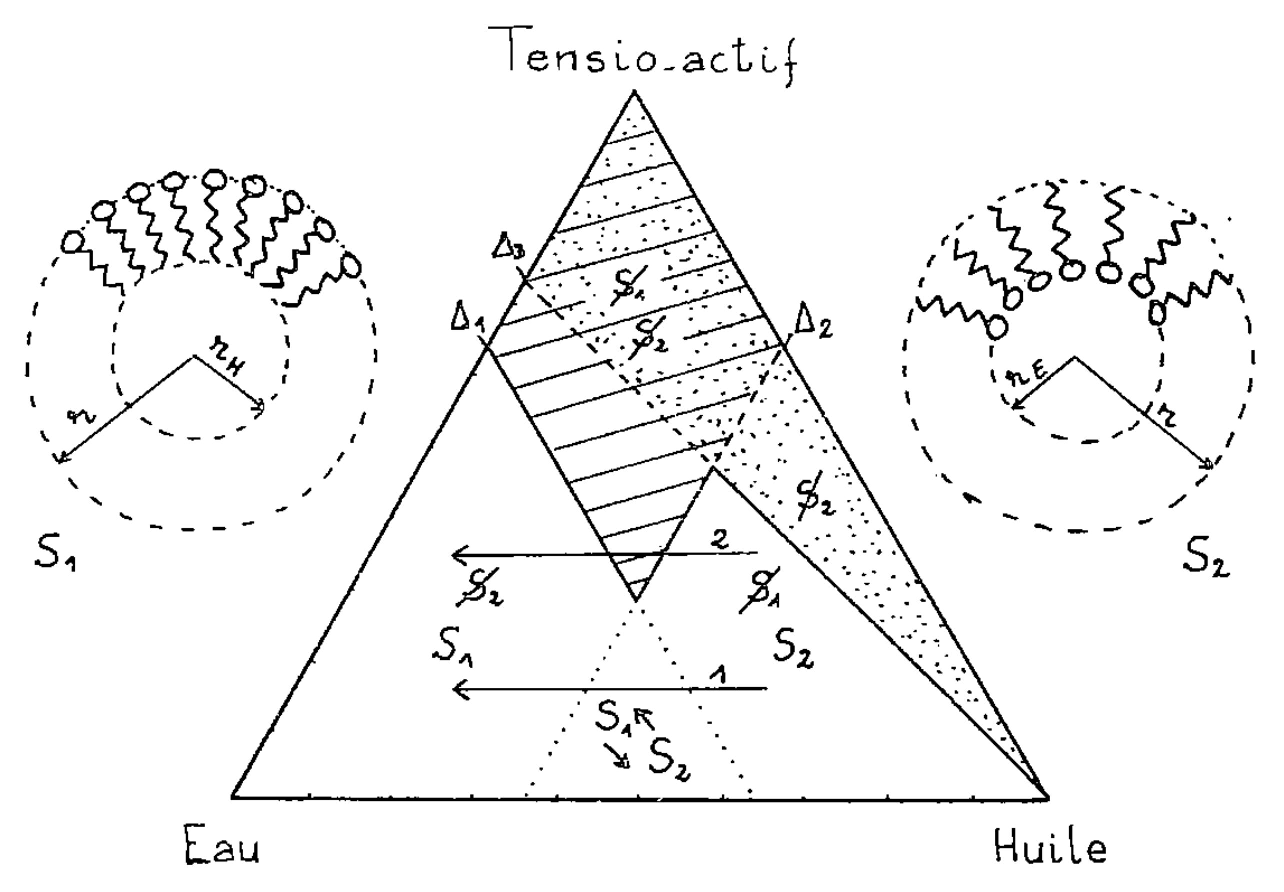


Fig. 1. — Microémulsions eau dans huile (S_1) et huile dans eau (S_2). Diagramme volumique ternaire eau (E)-huile (H)-tensioactif (T); la partie hachurée correspond à l'exclusion de S_1 et S_2 ($\varphi_H>0,64$ et $\varphi_E>0,64$); la partie pointillée correspond à l'exclusion de S_2 par encombrement des têtes polaires ($\sigma<\sigma_{min}$).

de volume occupée par des sphères est au maximum de 0,74 lorsqu'elles sont empilées dans un réseau cubique à faces centrées ou de 0,64 lorsque l'empilement est compact, mais de type aléatoire [7]. D'où les zones d'exclusions pour les micelles S_1 et S_2 représentées sur la figure 1 (V_E et V_H supérieurs à 26 (ou 36) cm^3).

Une étude expérimentale récente a montré que les microémulsions « eau dans l'huile » peuvent être concentrées jusqu'à l'empilement compact aléatoire, sans déformation des micelles sphériques [8]. Par ailleurs, des clichés de microscopie électronique montrent que la structure des microémulsions n'est plus formée de simples gouttelettes sphériques lorsque la concentration en composé tensio-actif est très importante [9], ce qui correspond à la zone interdite aux deux types de micelles sphériques de la figure 1.

2° L'équation (4) implique que le rayon des micelles S_2 ne dépend que du rapport volumique V_T/V_E. Les courbes à rayon constant sont donc dans ce cas des droites passant par le sommet huile (*fig.* 2). Si l'on ajoute de l'huile à une microémulsion « eau dans l'huile » en maintenant constant le rapport précédent, les micelles S_2 doivent être diluées sans

modification de leur dimension. L'hypothèse d'une épaisseur constante permet de calculer r/e en tout point du diagramme; ce calcul montre en particulier que si le rapport V_T/V_E augmente, le rayon micellaire diminue.

Des études micellaires structurales ([3], [4], [5]) ont montré que le rayon des micelles S_2 ne dépendait que du rapport V_T/V_E et qu'effectivement il diminue quand ce rapport augmente.

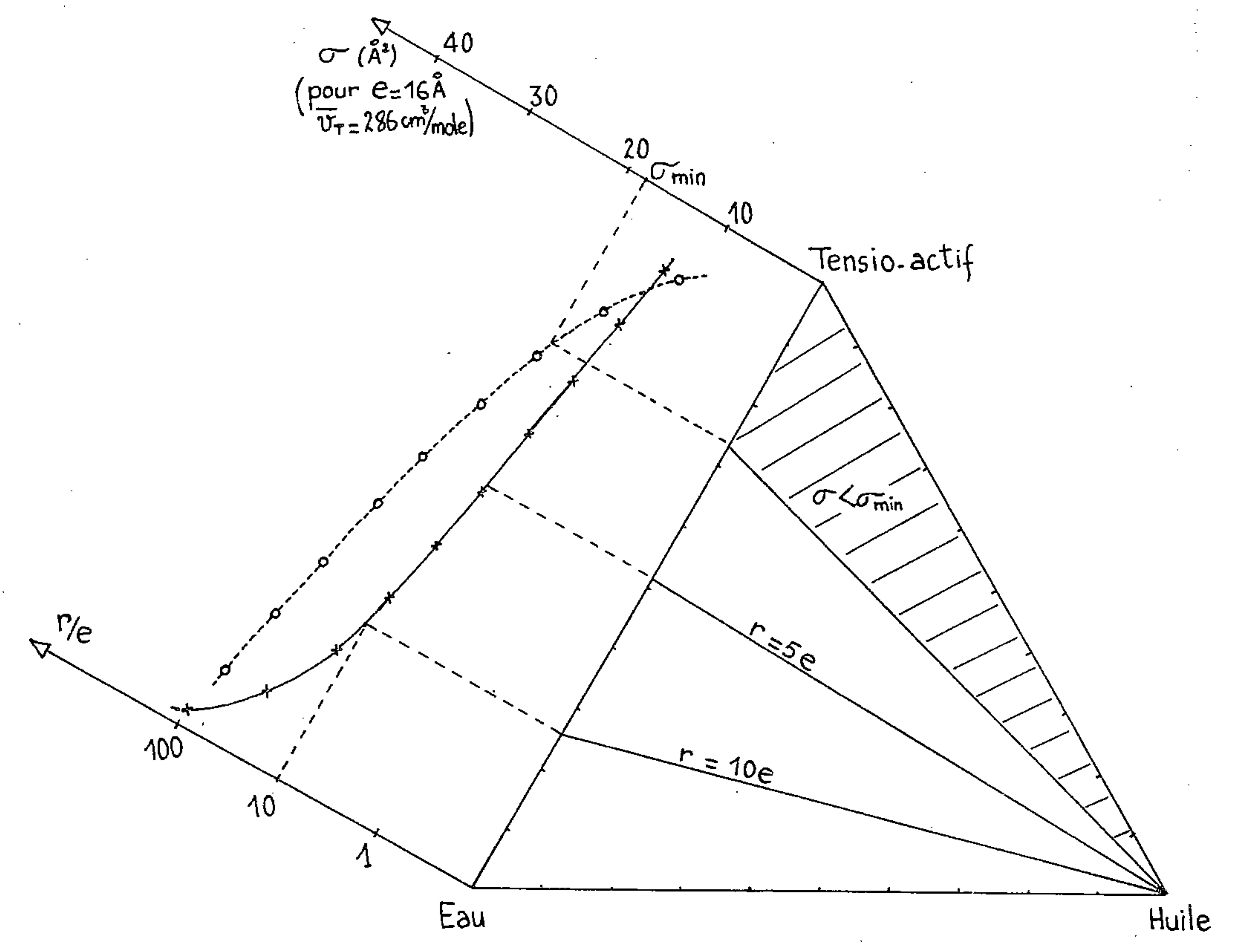


Fig. 2. — Variation de la taille (r —×—) et de la surface par tête polaire (σ ⊙) dans le cas d'une microémulsion S_2.

3° D'après les équations (1) et (4), et compte tenu de l'hypothèse sur la constance de l'épaisseur e, la surface σ par tête polaire du composé tensio-actif ne dépend que du rapport V_T/V_E. Une valeur constante de σ est donc représentée sur le diagramme de phases volumique par une droite passant par le sommet huile (*fig.* 2). Cette surface diminue quand le rapport V_T/V_E augmente. Or, σ ne peut pas être inférieure à une valeur limite σ_{min}, compte tenu des interactions moléculaires (par exemple de 20 $Å^2$ pour le dodécylsulfate de sodium en couche plane [10]). Cette condition impose une nouvelle zone d'exclusion des micelles S_2 sur le côté droit du diagramme de phases (*fig.* 2). Il faut remarquer qu'apparaît ici une dissymétrie entre les micelles S_2 et S_1 : il n'existe pas ce type d'exclusion pour ces dernières, car, pour elles, σ augmente avec le rapport V_T/V_H.

Des expériences récentes [11] montrent bien qu'il n'existe pas de micelles S_2 pour des rapports V_T/V_E supérieurs à une valeur limite.

4° On voit au centre du diagramme de la figure 1 qu'il existe une zone d'inversion micellaire. Si nous augmentons le rapport V_E/V_H en partant des mélanges riches en huile et en maintenant la quantité de composé tensio-actif constante (lignes horizontales 1 et 2), nous

voyons qu'il n'existe tout d'abord que des micelles S_2 puis, arrivant aux mélanges riches en eau, qu'il n'y a plus que des micelles S_1. Entre ces deux régions doit avoir lieu l'inversion; mais elle peut être continue, d'après le modèle (ligne 1) ou exiger le passage par des structures non sphériques (ligne 2).

L'expérience montre bien qu'il existe une zone d'inversion micellaire, encore mal connue. Scriven [12] fait l'hypothèse du passage par une structure bicontinue, qui pourrait être un empilement de sphères S_1 et S_2 déformées (modèle de Schwarz [13]), avec évolution continue des micelles S_2 aux micelles S_1 (ligne 1). Par contre, dans cette zone d'inversion, nous observons comme certains auteurs [14] un gel dont la structure serait différente de celles des micelles sphériques (ligne 2). Certaines des équations présentées ici ont été utilisées implicitement par certains auteurs ([5], [6]). Rassemblées en tant que conséquences logiques d'un modèle simple, elles permettent de rendre compte de propriétés importantes et variées. Ce modèle peut être rendu aisément plus réaliste. Le composé tensio-actif utilisé seul ici peut être associé à un alcool partiellement soluble dans l'eau ou dans l'huile. Les propriétés d'un tel modèle seront présentées prochainement.

Cette étude a été subventionnée en partie par la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique.

(*) Remise le 2 juillet 1979, acceptée après révision le 5 novembre 1979.

[1] L. M. PRINCE, *Microemulsions*, Acad. Press, New York, 1977.

[2] K. L. MITTAL, *Micellization, Solubilization and Microemulsions*, Plenum Press, New York, 1977.

[3] A. GRACIAA, J. LACHAISE, A. MARTINEZ, M. BOURREL et C. CHAMBU, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 547.

[4] W. G. M. AGTEROF, J. A. J. VAN ZOMEREN et A. VRIJ, *Chem. Phys. Letters*, 1976, p. 363.

[5] M. DVOLAITZKY, M. GUYOT, M. LAGÜES, J. P. LE PESANT, R. OBER, C. SAUTEREY et C. TAUPIN, *J. Chem. Phys.*, 69, 1978, p. 3279.

[6] A. GRACIAA, *Thèse*, Pau, 1978.

[7] J. L. FINNEY, *Nature*, 266, 1977, p. 309.

[8] M. LAGÜES, R. OBER et C. TAUPIN, *J. Phys. Lettres*, 39, 1978, p. 487.

[9] J. BIAIS, M. MERCIER, P. LALANNE, B. CLIN, A. M. BELLOCQ et B. LEMANCEAU, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 213.

[10] B. A. PETHICA et A. FEN, *Discussions Faraday Soc.*, 258, 1954, p. 18.

[11] G. FOURCHE et A. M. BELLOCQ, *Comptes rendus*, 289, série C, 1979 (à paraître).

[12] L. E. SCRIVEN, *Micellization, Solubilization and Microemulsions*, Plenum Press, New York, 1977, p. 877.

[13] H. A. SCHWARZ, *Gesammelte Mathematische Abhandlung*, Springer, Berlin, 1890, p. 6.

[14] D. O. SHAH, V. K. BANSAL, K. CHAN et W. C. HSIEH, in *Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding*, D. O. SHAH et R. S. SCHECHTER, éd., Academic Press, New York, 1977, p. 293.

Centre de Recherche Paul-Pascal, domaine universitaire, 33405 Talence Cedex.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence d'une transition de phase dans la DL-cystéine.* Note (*) de **Christian Madec, Jacques Lauransan, Chantal Garrigou-Lagrange, Jeanne Housty** et **Nguyen Ba Chanh**, transmise par Adolphe Pacault.

Un changement de phase est observé dans la DL-cystéine à la fois par spectroscopie infrarouge, par analyse enthalpique différentielle et par diffraction de rayons X. La température de transition de phase est de 10°C.

A phase transition in DL-cysteine has been observed by means of infrared spectroscopy, DSC analysis and X-ray powder diffraction studies. The temperature of the phase transition is 10°C.

Au cours d'une étude spectroscopique de la L-cystéine ($HSCH_2CHNH_3^+COO^-$) et de son racémique, nous avons été amenés à enregistrer les spectres infrarouges de ces dérivés à température ambiante et à −196°C, dans le but d'identifier les absorptions particulièrement sensibles aux effets d'association [1].

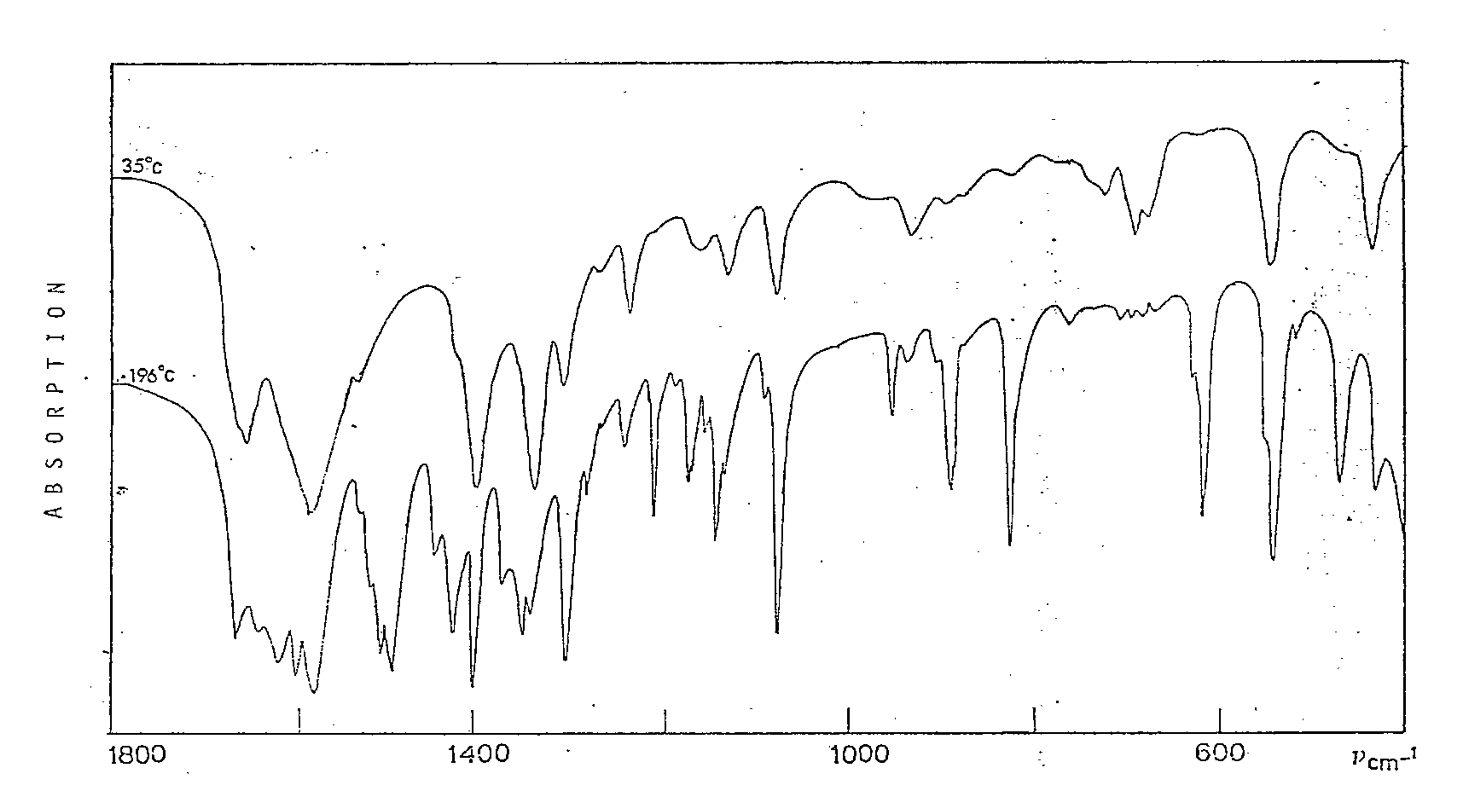


Fig. 1. — Spectres infrarouges de la DL-cystéine d_0 à l'état solide en suspension dans le fluorolube et le nujol à 35 et à − 196°C. Spectromètre « Perkin Elmer 225 ».

Sur la figure 1 sont présentés entre 1 800 et 400 cm^{-1} les spectres infrarouges à 35 et à −196°C de la DL-cystéine d_0 à l'état solide. On peut observer que, lors du refroidissement, il se produit des variations de l'intensité des absorptions et des glissements de fréquences inhabituels en particulier dans la région 700-500 cm^{-1}. Ces modifications sont réversibles et sont également observées sur les spectres de la DL-cystéine d_4 ($DSCH_2CHND_3^+COO^-$).

Ces résultats nous ont conduits à envisager la possibilité de l'existence d'une transition de phase cristalline dans cette zone de température. Une analyse thermique effectuée sur un analyseur « Dupont Instruments 990 » confirme cette hypothèse comme le montre la figure 2 : on y voit en effet un signal endothermique sur la courbe de chauffage et la température de transition de phase est située à 10°C. L'énergie correspondante calculée à partir du planimétrage du signal est de 1,36 kJ.$mole^{-1}$ (0,32 kcal.$mole^{-1}$).

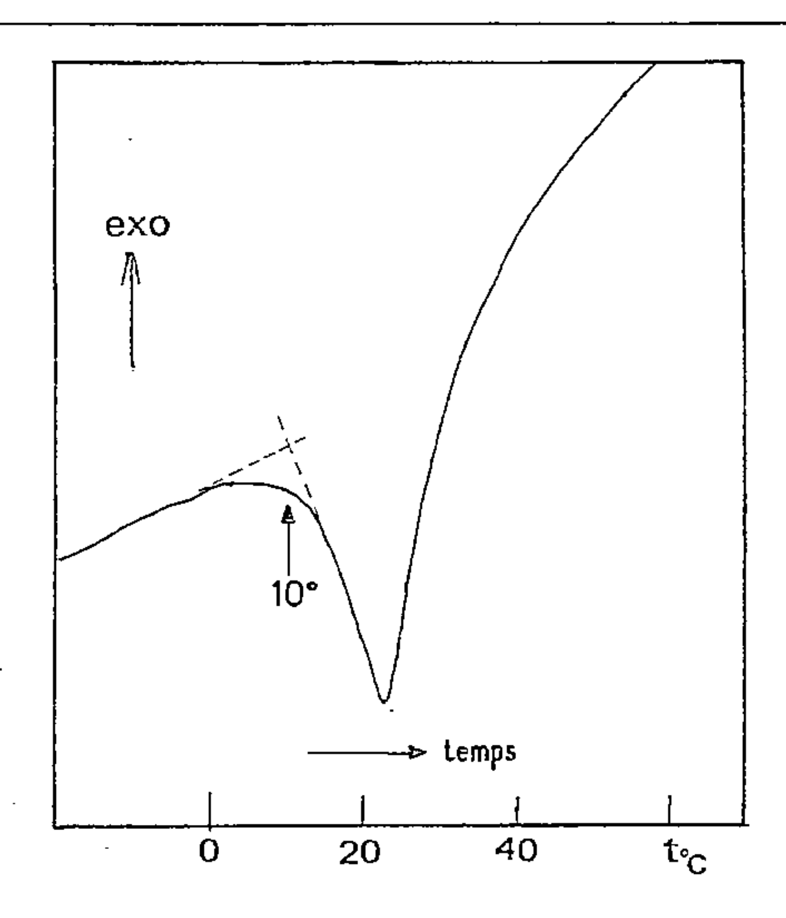


Fig. 2. — Analyse thermique différentielle. Courbe de chauffage.

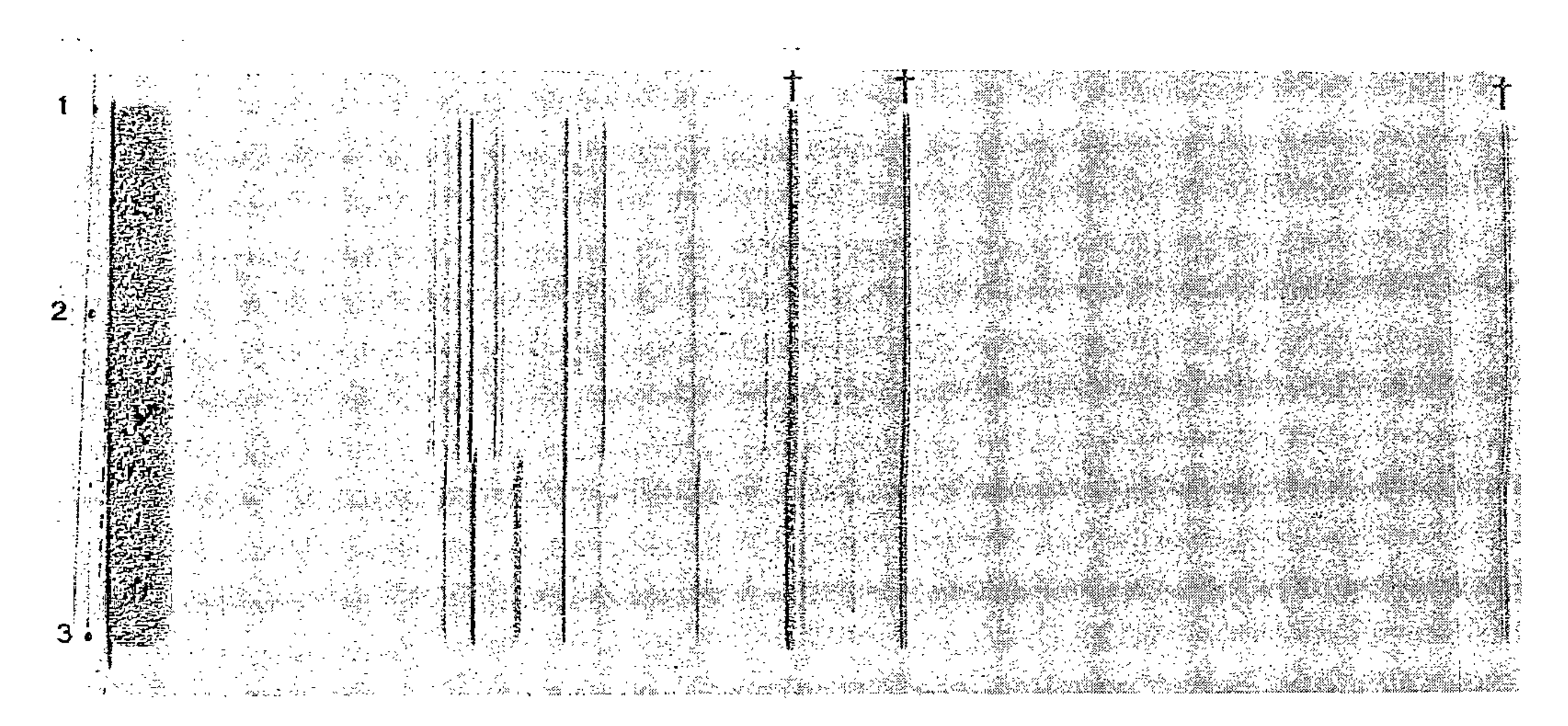


Fig. 3. — Diagramme de poudre de la DL-cystéine d_0 entre − 110° et + 100°C : 1er top : − 110°C, température maintenue constante jusqu'au 2e top; 2e top : remontée en température; 3e top : + 100°C, température du changement de spectre = ~ + 10°C, † raies de l'aluminium.

La littérature ne signale pas d'études cristallographiques de la DL-cystéine; aussi avons-nous pour compléter ce travail, étudié l'évolution du diagramme de poudre entre −110 et + 100°C à l'aide d'une chambre de Guinier-Lenné. Le cliché obtenu est reproduit sur la figure 3. La présence d'une transition de phase cristalline apparaît nettement; la température de cette transition est également située à + 10°C. Nous indiquons dans le tableau les distances réticulaires caractéristiques et les intensités relatives des raies relevées sur les clichés de diffraction haute et basse températures.

Nous avons vérifié que le spectre infrarouge enregistré à 5°C est semblable à celui obtenu à −196°C [1].

Il apparaît donc que le changement de phase observé à la fois par spectroscopie infrarouge, par analyse calorimétrique différentielle et par diffraction de rayons X, correspond au même phénomène.

TABLEAU

Distances réticulaires et intensités relatives des raies de diffraction de la DL-cystéine
(obtenues par la chambre Guinier-Lenné)

Phase haute température (T > 10°C)

Raie	d (Å)	I/I_0
1	12.00	0,11
2	6,00	0,05
3	4,98	0,55
4	4,20	1,0
5	4,00	0,08
6	3,85	0,27
7	–	0,55
8	–	0,66
9	3,72	0,4
10	3,44	0,83
11	3,3	0,08
12	3,2	0,22
13	2,99	0,08
14	2,69	0,16
15	2,61	0,58
16	2,43	0,11
17	2,30	0,44
18	2,16	0,22

Phase basse température (T < 10°C)

Raie	d (Å)	I/I_0
1	11,50	0,12
2	5,65	–
3	4,80	0,42
4	4,80	0,72
5	4,60	0,60
6	4,50	0,82
7	4,31	1,0
8	4,05	0,72
9	4,00	0,48
10	3,70	0,42
11	3,46	0,94
12	3,37	0,42
13	3,27	0,15
14	3,21	0,78
15	3,00	0,24
16	2,81	0,42
17	2,74	0,48
18	2,45	0,15
19	2,43	0,12
20	2,40	0,42
21	2,22	0,24
22	2,17	0,42
23	2,13	0,18

Notre effort actuel porte sur l'obtention de monocristaux des différentes phases. Ceci nous donnera une possibilité de déterminer leurs structures cristallines.

(*) Remise le 10 décembre 1979.

[1] C. MADEC, J. LAURANSAN et C. GARRIGOU-LAGRANGE, *Canad. J. Spect.* (à paraître).

C. M. et J. L. : *Laboratoire de Thermodynamique chimique, Université de Bretagne occidentale,* 6, *avenue Le-Gorgeu,* 29283 *Brest Cedex;*
C. G. L. : *Centre de Recherche Paul-Pascal, domaine universitaire,* 33405 *Talence;*
J. H. et N. B. C. : *Laboratoire de Cristallographie, L.A.* 144, *Université de Bordeaux-I, domaine universitaire,* 33405 *Talence.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Isomérie* cis-trans *dans des tripeptides modèles N-méthylés.*
Note (*) de **Bernard Vitoux, Guy Boussard, Manh Thong Cung, Michel Marraud** et **André Aubry**, présentée par Georges Champetier.

Les conformations adoptées dans un milieu inerte (CCl_4) et aprotique (DMSO) par des molécules tripeptidiques N-méthylées sur leur fonction amide médiane ont été étudiées par spectroscopie infrarouge et par résonance magnétique nucléaire protonique. Le pourcentage de conformères *trans-cis-trans* dépend de la séquence configurationnelle et du milieu. Il est très faible pour une séquence hétérochirale et proche de 90 % pour une séquence homochirale en milieu inerte. Le conformère *trans-cis-trans* y est alors replié par une liaison hydrogène intramoléculaire qui est cependant détruite en présence de DMSO.

The conformations assumed in inert (CCl_4) *and aprotic (DMSO) solvents by model tripeptides containing a N-methylated middle amide function have been studied by infrared spectroscopy and proton nuclear magnetic resonance. The amount of trans-cis-trans conformers depends both on the configurational sequence and the solvent. It is very low for the heterochiral sequence and reaches 90 % for the homochiral sequence in inert medium. In this latter case, trans-cis-trans conformers are folded by an intramolecular hydrogen bond which is not retained in DMSO.*

Certains oligopeptides provenant du règne inférieur possèdent une activité biologique importante. On y trouve par exemple des toxines, des antibiotiques, des régulateurs de transport ionique à travers les membranes, etc. Ces composés possèdent très fréquemment des résidus peptidiques N-méthylés de configuration L ou D [1].

L'introduction dans une chaîne peptidique d'une liaison amide N-méthylé s'accompagne de la libération de l'isomérie *cis-trans* autour de la liaison C—N [2] et de la disparition d'un site donneur de proton capable d'engendrer des interactions intramoléculaires. Cela peut conduire à l'apparition éventuelle de nouveaux conformères.

Nous avons étudié ces possibilités en fonction de la stéréochimie des résidus peptidiques impliqués en examinant les trois composés suivants :

$$(CH_3)_3C-C'^0O^0-N^1-C^{\alpha}H^{\alpha}-C'^1O^1-N^2-C^{\alpha}H^{\alpha}-C'^2O^2-N^3H^3-CH_3$$

```
              /     \                    |   |
          CH2   CH2               CH3 R
              \     /
              CH2
```

L-Pro	Gly	(R = H)
L-Pro	L-Ala	(R = CH_3)
L-Pro	D-Ala	(R = CH_3)

dans un milieu inerte (CCl_4) et dans un solvant aprotique [diméthylsulfoxyde (DMSO)].

Les trois séquences stéréochimiques LL, LD et LG, G désignant le résidu achiral glycine, ont été étudiées par spectroscopie infrarouge dans les domaines des fréquences d'élongation ν (N-H) (3 200-3 500 cm^{-1}) et ν (C = O) (1 600-1 750 cm^{-1}) et par résonance magnétique nucléaire du proton. La première technique renseigne sur l'état libre ou lié des vibrateurs N-H et C = O tandis que la seconde fournit notamment les populations des conformères *cis* et *trans* de la liaison amide médiane à partir du signal du groupement N^2-méthyle qui apparaît dans le premier cas à champ plus élevé (2,6-2,8 . 10^{-6}) que dans le second cas (2,9-3,0 . 10^{-6}) [2].

INTERPRÉTATION DES DONNÉES DE LA RMN. — L'allure des spectres RMN autour de 3 . 10^{-6} montre que le pourcentage de conformères *trans-cis-trans* varie fortement selon la nature du milieu et la nature de la séquence stéréochimique (tableau).

Dans CCl_4, la forme totalement *trans* est seule observée pour le dérivé LD alors que le dérivé LL se présente principalement sous la forme *trans-cis-trans*. Les deux stéréoisomères coexistent dans le cas de la séquence LG. En solution dans le DMSO, les trois composés présentent des populations voisines et relativement faibles de conformères *trans-cis-trans*.

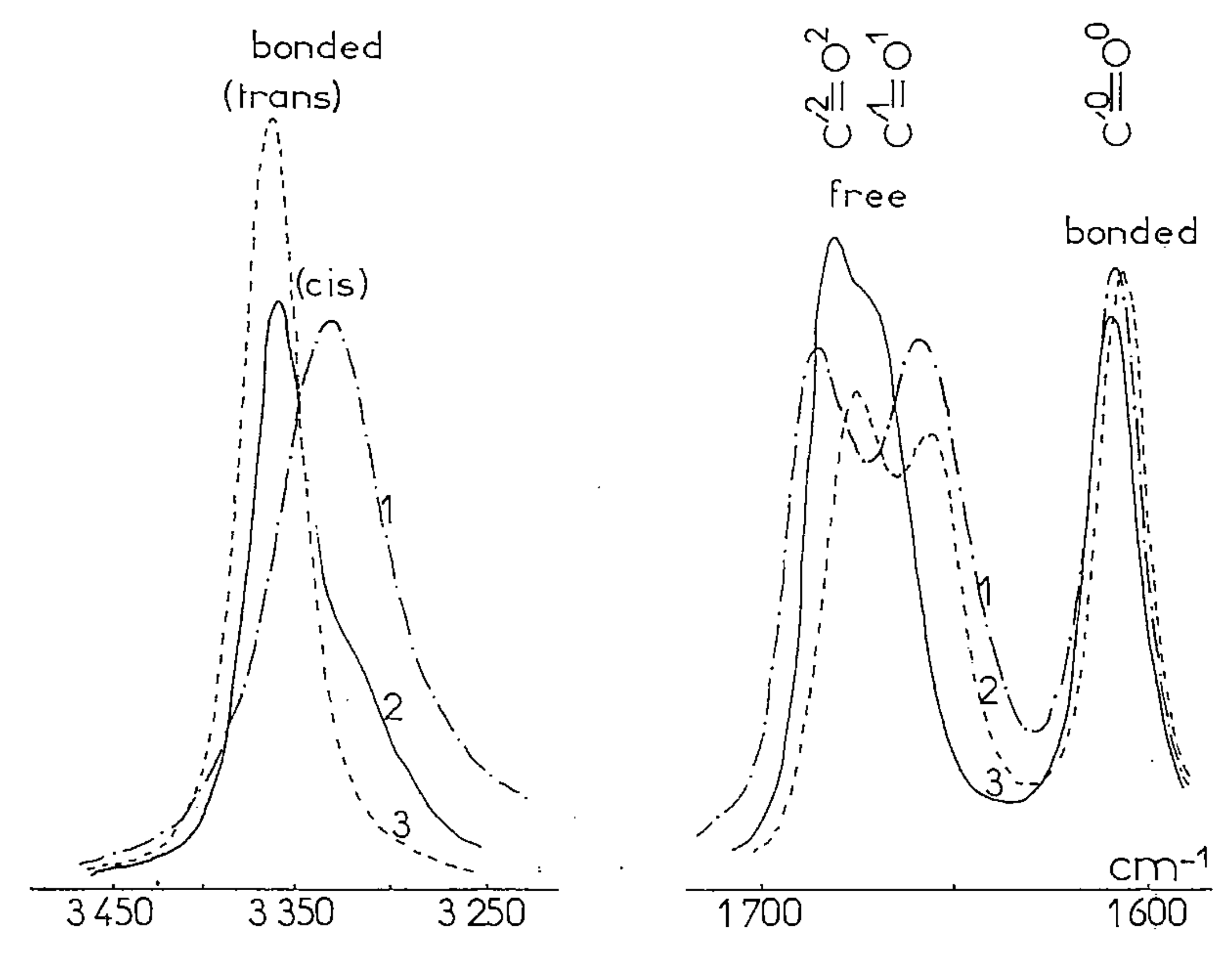


Fig. 1. — Spectres d'absorption infrarouge dans les domaines ν (N-H) et ν (C = O) des trois composés LL (1), LG (2) et LD (3) (solvant CCl_4, conc. 10^{-3} mol/l).

On notera que la liaison amide tertiaire N-terminale n'adopte que la disposition *trans* du fait de l'encombrement du groupe tertiobutyle [3].

TABLEAU

Pourcentage de conformères trans-cis-trans *pour les trois composés peptidiques examinés en solution dans* CCl_4 *et dans le DMSO* ([a])

Composé	LL	LG	LD
CCl_4	90	35	# 0
DMSO	35	27	20

([a]) Pourcentage calculé à partir des hauteurs des pics du groupe N^2-méthyle.

INTERPRÉTATION DES SPECTRES D'ABSORPTION INFRAROUGE. — (a) *Solvant chloré*. — Les attributions qui découlent de l'examen de nombreux composés voisins [4] sont indiquées sur la figure 1. Les diastéréoisomères LL et LD donnent naissance à des spectres différents qui peuvent être respectivement interprétés sur la base des conformères *trans-cis-trans* et *trans-trans-trans* (tableau). Dans les deux cas, aucune absorption notable n'est observée près de 3 460 cm^{-1} et de 1 630 cm^{-1} qui correspondrait respectivement aux vibrateurs N^3-H^3 et $C'^0 = O^0$ libres [4]. Du fait de l'absence d'agrégats dans le domaine de concentration exploré, on en déduit que la grande majorité des molécules LL et LD sont le siège d'une liaison hydrogène intramoléculaire N^3-$H^3 \ldots O^0 = C'^0$.

L'existence de cette interaction montre que le dérivé LD adopte une disposition repliée connue sous le nom de repliement β [5] et couramment observée dans les composés oligopeptidiques [6]. La mesure de la constante de couplage vicinal dans le fragment

$^{13}C-N-C^{\alpha}-H^{\alpha}$ montre qu'il s'agit d'une forme repliée β II (*fig.* 2 *a*). Les détails de ces mesures feront l'objet d'une communication séparée.

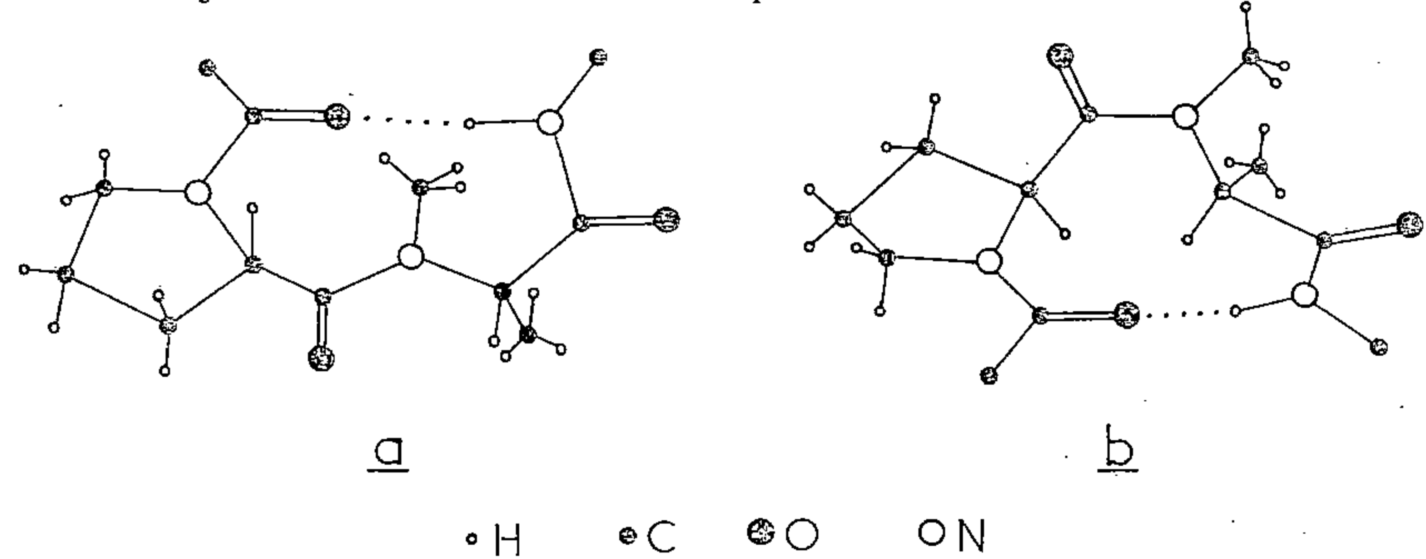


Fig. 2. — Représentation de la structure repliée β II du composé LD (*a*) et de la forme *trans-cis-trans* repliée du composé LL (*b*).

En revanche, le composé LL adopte préférentiellement une nouvelle conformation repliée contenant une liaison amide médiane de disposition *cis* (*fig.* 2 *b*). Nous avons pu

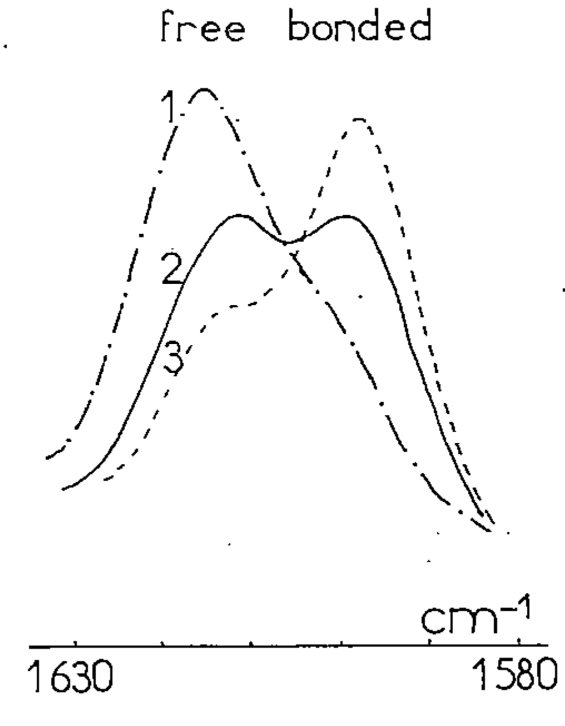


Fig. 3. — Profil de l'absorption ν ($C'^{o} = O^{o}$) pour les trois composés LL (1) LG (2) et LD (3) (solvant : DMSO, conc. 0,1 mol/l).

préciser cette dernière en résolvant la structure cristalline de ce composé qui fera l'objet d'une publication ultérieure. Elle correspond aux angles conformationnels [7] suivants :

$$\Phi_1 = -62°, \quad \Psi_1 = 135°, \quad \Phi_2 = -120°, \quad \Psi_2 = 62°.$$

Dans le cas du composé LG, l'existence de deux fréquences ν (N-H) correspondant à celles trouvées pour les diastéréoisomères LL et LD suggère que les deux formes repliées précédemment décrites (*fig.* 2) coexistent pour ce type de séquence.

(b) *Solvant aprotique.* — Les spectres infrarouges tracés à partir de solutions dans le DMSO peuvent être interprétés sur la base du conformère totalement *trans* majoritaire (tableau). La figure 3 reproduit les profils de l'absorption ν ($C'^{o} = O^{o}$) pour les trois composés ainsi que leur attribution.

On constate que l'interaction $N^3-H^3 \ldots O^o = C'^o$ est en grande partie préservée pour le dérivé LD qui conserve donc sa forme repliée β II. En revanche, le dérivé LG et plus encore le dérivé LL font apparaître une notable proportion de formes ouvertes dans lesquelles le vibrateur $C'^o = O^o$ est libre.

CONCLUSION. — L'introduction d'une liaison amide tertiaire médiane dans un tripeptide n'entraîne pas de changement conformationnel notable pour les conformères totalement *trans* qui persistent sous la forme repliée β II, y compris dans un milieu aprotique.

Il apparaît cependant des conformères *trans-cis-trans* en proportion variable selon la séquence configurationnelle et la nature du solvant. Dans un milieu inerte, ces derniers sont majoritaires pour la séquence homochirale et sont alors repliés par l'interaction intramoléculaire $N^3-H^3\ldots O^0=C'^0$. Cette conformation, qui persiste à l'état solide, se retrouve dans la structure cristalline d'un antibiotique heptapeptidique cyclique, l'ilamycine B_1, et y intéresse les séquences homochirales Ala-MeLeu et Trp-MeLeu [8].

Le faible pourcentage de conformère *trans-cis-trans* pour le composé LL dans le DMSO montre que cet état conformationnel n'est pas une propriété intrinsèque des séquences homochirales N^2-méthylées. Il est probable que, contrairement aux séquences hétérochirales, il ne s'exerce pas dans celles-ci de contraintes stériques s'opposant à la formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire d'assez forte intensité qui constitue un élément stabilisateur des conformères *trans-cis-trans*.

Le professeur J. Néel a bien voulu manifester de l'intérêt à cette étude et a fait bénéficier les auteurs de son aide et de ses conseils.

(*) Remise le 19 novembre 1979, acceptée le 26 novembre 1979.

[1] YU A. OVCHINNIKOV et V. T. IVANOV, *Tetrahedron*, 31, 1975, p. 2177.

[2] W. E. STEWART et T. H. SIDDALL, III, *Chem. Revs.*, 70, 1970, p. 517.

[3] H. NISHIHARA, K. NISHIHARA, T. UEFUJI et N. SAKOTA, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 48, 1975, p. 553.

[4] G. BOUSSARD, M. MARRAUD et A. AUBRY, *Biopolymers*, 18, 1979, p. 1297.

[5] P. Y. CHOU et G. D. FASMAN, *J. Mol. Biol.*, 115, 1977, p. 135.

[6] I. L. KARLE, dans *Peptides : Chemistry, Structure, Biology*, R. WALTER et J. MEIENHOFER, ed., Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich., U.S.A., 1975, p. 61.

[7] I.U.P.A.C.-I.U.B. Commission on Biological Nomenclature, *Biochemistry*, 9, 1970, p. 3471.

[8] Y. IITAKA, H. NAKAMURA, K. TAKADA et T. TAKITA, *Acta Cryst.*, B 30, 1974, p. 2817.

B.V., G. B., M. T. C. et M. M. :
Laboratoire de Chimie Physique macromoléculaire, C.N.R.S., E.R.A. 23, *E.N.S.I.C.*, 1, *rue Grandville*, 54042 *Nancy Cedex;*

A. A. : *Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, C.N.R.S., E.R.A.* 162, *Université de Nancy-I, Case officielle* n° 140, 54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Comportement électrochimique du fer en présence d'ions sulfure en solution dans l'eutectique LiCl-KCl fondu à 450°C. Domaine des fortes concentrations en sulfure et des bas potentiels.* Note (*) de **Gérard Santarini,** présentée par Claude Fréjacques.

On expose une tentative de représentation, en coordonnées potentiel $-pS^{2-}$, des domaines de stabilité relative des composés solides susceptibles d'être formés à partir des éléments fer et soufre en présence de l'eutectique LiCl-KCl à 450°C. Cette représentation laisse prévoir l'existence de deux ou trois paliers de potentiel au cours de la réduction cathodique du sulfure FeS. Des mesures ont permis de fixer l'ordre de grandeur des valeurs de ces potentiels.

An attempt is made to show, in potential $-pS^{2-}$ co-ordinates, the zones of relative stability of the solid compounds liable to be formed from the elements iron and sulfur in the presence of LiCl-KCl eutectic at 450°C. Such a representation suggests the existence of two or three plateaus with a constant voltage, during the cathodic reduction of FeS. Measurements have helped to determine a range of values for these potentials.

Une étude du comportement électrochimique du fer en présence d'anions sulfure en faible concentration dans l'eutectique LiCl-KCl à 450°C a été présentée dans une précédente Note aux *Comptes rendus* [1]. Cette recherche a été étendue au domaine des solutions concentrées et des bas potentiels. On expose une approche théorique de l'étude des réactions susceptibles d'intervenir, ainsi que les résultats de premiers essais de mesures de potentiels. Ces essais ont pour but l'établissement d'un diagramme potentiel $-pS^{2-}$ du fer dans l'eutectique LiCl-KCl. Il s'agit là d'une représentation tout à fait analogue à celle des diagrammes potentiel $-pH$ en solution aqueuse ou potentiel $-pO^{2-}$ en milieu de sels fondus, et elle peut être obtenue par les mêmes méthodes. Dans ce cas toutefois, c'est la teneur en ions S^{2-} du solvant qui doit être prise en considération comme paramètre de basicité.

DIAGRAMMES POTENTIEL $-pS^{2-}$ DU FER DANS L'EUTECTIQUE LiCl-KCl À 450°C. — Les composés solides susceptibles d'être formés à partir des éléments fer et soufre en présence de l'eutectique LiCl-KCl à 450°C sont nombreux : FeS, FeS_2, Li_2FeS_2, $Li_4Fe_2S_5$, $LiK_6Fe_{24}S_{26}Cl$, etc. ([2] à [8]). Toutefois, pour des potentiels suffisamment bas et des concentrations en ions sulfure suffisamment élevées, on peut s'attendre à ce que les seuls composés thermodynamiquement stables soient : FeS, $LiK_6Fe_{24}S_{26}Cl$ et Li_2FeS_2. Si l'on admet cette hypothèse, on peut alors, à partir de la seule connaissance de la stœchiométrie de ces espèces, tracer des diagrammes théoriques potentiel $-pS^{2-}$ qualitatifs représentant les domaines de stabilité relative. Deux cas possibles dans l'eutectique LiCl-KCl à 450°C sont représentés sur la figure. Sur ce schéma, les branches numérotées de (1) à (7) traduisent les conditions d'équilibre des réactions suivantes :

(1) $$FeS+2e^- \rightleftarrows Fe+S^{2-},$$

(2) $$LiK_6Fe_{24}S_{26}Cl+46e^- \rightleftarrows 24Fe+26S^{2-}+(Li^++6K^++Cl^-)\quad [9],$$

(3) $$Li_2FeS_2+2e^- \rightleftarrows Fe+2S^{2-}+(2Li^+),$$

(4) $$24Li_2FeS_2+(6K^++Cl^-)+2e^- \rightleftarrows LiK_6Fe_{24}S_{26}Cl+22S^{2-}+(47Li^+),$$

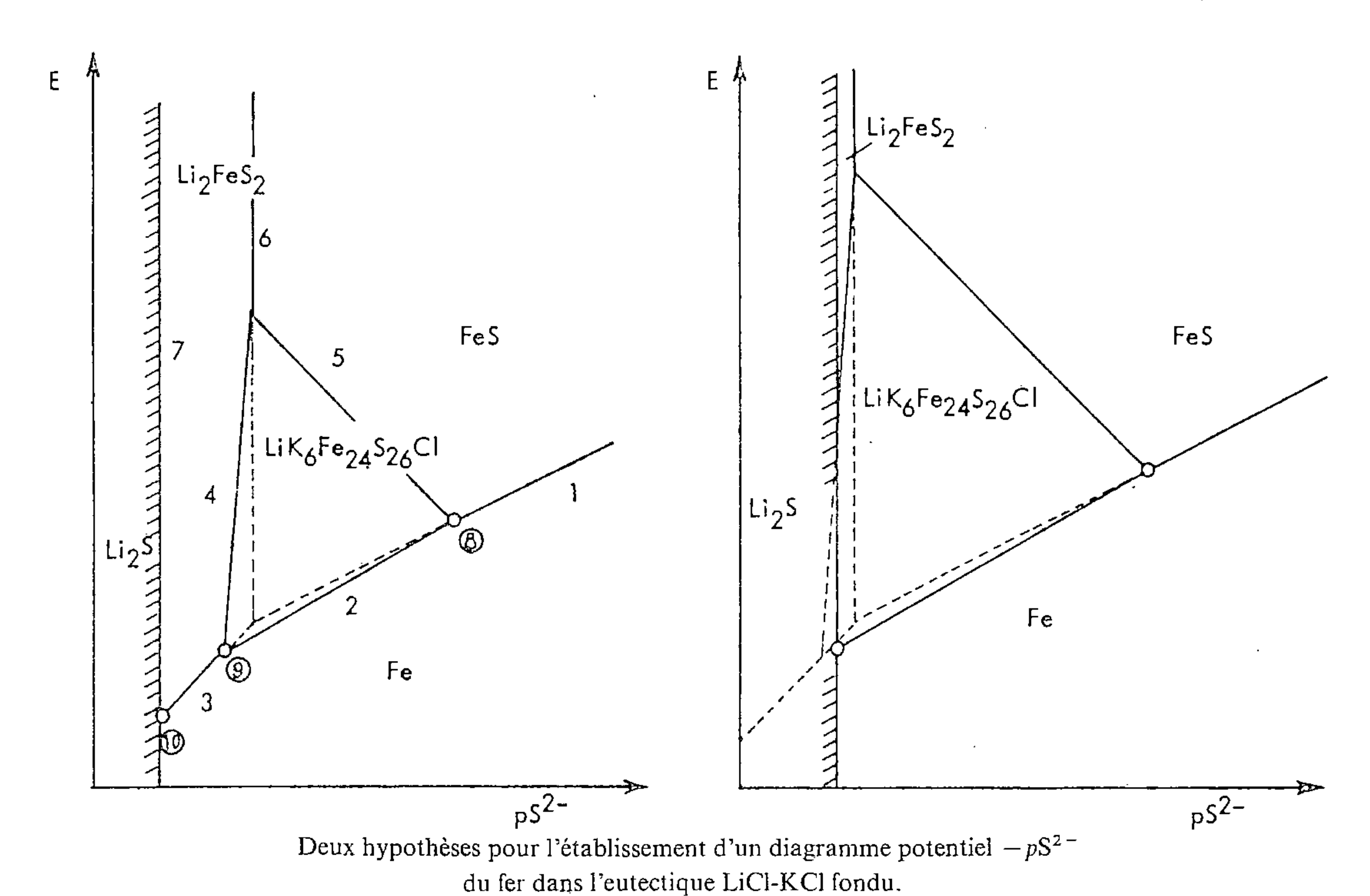
(5) $$24FeS+(Li^++6K^++Cl^-)+2S^{2-}+2e^- \rightleftarrows LiK_6Fe_{24}S_{26}Cl,$$

(6) $$Li_2FeS_2 \rightleftarrows FeS+S^{2-}+(2Li^+),$$

(7) $$Li_2S \rightleftarrows (2Li^+)+S^{2-}.$$

Les pentes de ces segments de droites sont, respectivement, en unité RT/F : 1/2, 13/23, 1, 11, −1, ∞, ∞.

Ces diagrammes peuvent être utilisés comme guides dans la recherche des conditions de formation des diverses phases. Dans le premier cas de la figure, par exemple, la réduction cathodique du sulfure FeS devrait permettre d'observer, en coordonnées potentiel-quantité



Deux hypothèses pour l'établissement d'un diagramme potentiel $-pS^{2-}$ du fer dans l'eutectique LiCl-KCl fondu.

d'électricité mise en jeu, trois paliers relatifs aux réactions suivantes [points triples (8), (9), (10) de la figure] :

(8) $$26\,FeS+(Li^{+}+6\,K^{+}+Cl^{-})+6\,e^{-} \rightarrow LiK_6Fe_{24}S_{26}Cl+2\,Fe,$$

(9) $$LiK_6Fe_{24}S_{26}Cl+(25\,Li^{+})+20\,e^{-} \rightarrow 13\,Li_2FeS_2+11\,Fe+(6\,K^{+}+Cl^{-}),$$

(10) $$Li_2FeS_2+(2\,Li^{+})+2\,e^{-} \rightarrow 2\,Li_2S+Fe.$$

En effet, à l'équilibre thermodynamique, ces réactions s'opèrent à concentrations en ions Fe^{2+} et en ions S^{2-} constantes

(8) $$\begin{cases} 23\,FeS+Fe+(Li^{+}+6\,K^{+}+Cl^{-})+3\,S^{2-} \rightleftarrows LiK_6Fe_{24}S_{26}Cl, \\ 26\,FeS+Fe+(Li^{+}+6\,K^{+}+Cl^{-}) \rightleftarrows LiK_6Fe_{24}S_{26}Cl+3\,Fe^{2+}, \end{cases}$$

(9) $$\begin{cases} LiK_6Fe_{24}S_{26}Cl+(45\,Li^{+})+20\,S^{2-} \rightleftarrows 23\,Li_2FeS_2+Fe+(6\,K^{+}+Cl^{-}), \\ LiK_6Fe_{24}S_{26}Cl+(25\,Li^{+}) \rightleftarrows 13\,Li_2FeS_2+Fe+(6\,K^{+}+Cl^{-})+10\,Fe^{2+}, \end{cases}$$

(10) $$\begin{gathered} (2\,Li^{+})+S^{2-} \rightleftarrows Li_2S, \\ Li_2FeS_2+(2\,Li^{+}) \rightleftarrows 2\,Li_2S+Fe^{2+}, \end{gathered}$$

Méthode expérimentale. — Le dispositif expérimental utilisé a été décrit dans une précédente publication [1]. Nous avons utilisé comme électrode de travail un mélange intime de poudre de fer et de sulfure FeS surmonté d'une tige de fer et placé dans un tube d'alumine très poreuse. Le compartiment anodique était un tube de nitrure de bore contenant une électrode tubulaire d'acier plongeant dans l'eutectique LiCl-KCl.

Notre objectif est de mettre en évidence et de localiser d'éventuels paliers de potentiel au cours de la réduction cathodique du sulfure de fer. Dans ce but, nous mesurons le potentiel de l'électrode de fer, après stabilisation, entre plusieurs électrolyses, potentiostatiques ou intensiostatiques, successives. Par ailleurs, la connaissance des quantités d'électricité mises en jeu doit permettre d'accéder par le calcul aux pS^{2-}.

Résultats. — La méthode utilisée n'a pas permis jusqu'à présent une bonne estimation de la concentration en ions S^{2-} réalisée par réduction cathodique contrôlée du sulfure FeS, et cela au moins pour deux raisons :

— les réactions mettant en jeu la phase $LiK_6Fe_{24}S_{26}Cl$ étant extrêmement lentes, la stabilisation des potentiels demande de nombreuses heures. Au cours d'expériences de très longues durées, la diffusion à travers le compartiment en nitrure de bore des ions Fe^{2+} mis en solution à l'anode peut constituer une cause non négligeable d'erreur;

— la diffusion à travers le compartiment poreux en alumine étant incontrôlable, on ne peut pas être certain, au cours d'une mesure, que le pS^{2-} au voisinage de l'électrode est le même que celui qu'on obtiendrait par le calcul à partir de la quantité d'électricité mise en jeu et du volume total de sel.

Par contre, cette méthode a permis de mettre en évidence un palier bien caractérisé pour un potentiel de $-0{,}900 \pm 0{,}002$ V (par rapport à $Ag/Ag^+ \, 3.10^{-2}$). Des analyses par radiocristallographie ont montré que la phase $LiK_6Fe_{24}S_{26}Cl$ était formée au cours de la réduction opérée sur ce palier.

Si l'on poursuit la réduction, le potentiel diminue, puis se stabilise à nouveau au voisinage de $-0{,}930$ V, avant de décroître jusqu'au dépôt de lithium. Il n'a pas été possible jusqu'à présent, de préciser avec certitude si la seconde stabilisation de potentiel correspond à un seul palier ou à deux paliers très voisins, et donc de trancher entre les deux hypothèses matérialisées sur la figure.

Conclusion. — Il semble logique d'attribuer la valeur de $-0{,}900$ V au point triple noté (8) sur la figure. Le potentiel de $-0{,}930$ V correspondrait alors à la formation de la phase Li_2FeS_2 et/ou à la précipitation de Li_2S. Il s'avère toutefois difficile, avec ces résultats et ces hypothèses, d'aboutir à une représentation définitive qui rende compte des valeurs expérimentales des produits de solubilité de FeS ([1], [2]) et de Li_2S ([2], [10]). Une explication pourrait être fournie par la formation dans le domaine de potentiels et de concentrations envisagés, d'autres espèces ioniques en solution que Fe^{2+} et S^{2-}. Les travaux en cours visent à éclaircir ce point.

(*) Remise le 12 novembre 1979, acceptée le 26 novembre 1979.

[1] G. Santarini, *Comptes rendus*, 289, série C, 1979, p. 457.
[2] M. L. Saboungi, J. J. Marr et M. Blander, *J. Electrochem. Soc.*, 125, (10), 1978, p. 1567.
[3] B. S. Tani, *Amer. Mineral.*, 62, 1977, p. 819.
[4] F. C. Mrazek et J. E. Battles, *J. Electrochem. Soc.*, 124, (10), 1977, p. 1556.

[5] J. PHILLIPS et H. F. GIBBARD, The Electrochemical Society, Pittsburgh, Pennsylvania, *Meeting*, Pittsburgh Hilton, 15-20 october 1978.

[6] S. K. PRETO, S. von WINBUSH et M. F. ROCHE, *The Electrochemical* Society, Pittsburgh, Pennsylvania, *Meeting*, Pittsburgh Hilton, 15-20 october 1978.

[7] R. K. STEUNENBERG et M. F. ROCHE, *The Electrochemical Society Proceedings*, 77-6, 1977, p. 869.

[8] R. A. SHARMA, *J. Electrochem. Soc.*, 123, (4), 1976, p. 448.

[9] Les espèces notées entre parenthèses sont en très forte concentration dans l'eutectique. Leurs activités peuvent donc être considérées comme constantes.

[10] C. H. LIU, A. J. ZIELEN et D. M. GRUEN, *J. Electrochem. Soc.*, 120, 1973, p. 67.

Commissariat à l'Énergie Atomique,
Centre d'Études Nucléaires de Fontenay-aux-Roses, D.C.A.E.A.-S.C.E.C.F.-S.E.C.N.A.U.,
B.P. n° 6, 92260 *Fontenay-aux-Roses.*

CHIMIE DU SOLIDE. — *Résonance paramagnétique électronique de Mn^{2+} dans $RbMgF_3$*. Note (*) de **Jean-Michel Dance** et **Najia Kerkouri**, transmise par Paul Hagenmuller.

Après une mise au point sur la structure de $RbMgF_3$, les auteurs étudient le spectre RPE de l'ion Mn^{2+} dans $RbMgF_3$ de structure perovskite hexagonale 6 H. Il peut être décrit par un hamiltonien de spin avec un terme D de symétrie axiale et des termes de couplage hyperfin et superhyperfin. On peut en déduire que Mn^{2+} n'occupe qu'un seul site correspondant aux octaèdres ne partageant que des sommets avec leurs voisins.

After a statement concerning the structure of $RbMgF_3$, the EPR spectrum of Mn^{2+} in the 6 H-$RbMgF_3$ hexagonal perovskite is studied. It can be described by a spin hamiltonian containing an axial symmetry term D and h. f. and s. h. f. couplings. It can be deduced that Mn^{2+} occupies only one lattice site: the fluorine octahedra sharing only corners with their neighbours.

Un grand nombre d'études ont porté sur la résonance paramagnétique électronique (RPE) des ions de transitions tels Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+} dans les perovskites fluorées cubiques $KMgF_3$, $RbCaF_3$, $RbCdF_3$ et $TlCdF_3$ ([1], [2]). Dans le cas de $KMgF_3$ qui conserve une symétrie cubique jusqu'à basse température, seul un terme de structure fine cubique (*a*) était observé. Pour les autres composés une transition a été mise en évidence par RPE avec apparition d'un terme axial de structure fine (D) dû à une légère distorsion des sites cristallins.

Dans le cas des polytypes hexagonaux de la perovskite, beaucoup d'études ont porté sur des halogénures autres que les fluorures, en particulier ceux de structure 2 H ($CsMgX_3$ avec X = Cl, Br, I) et 6 H ($CsCdCl_3$) ([3]-[6]).

Cette Note est relative à l'étude par RPE de l'ion Mn^{2+} dans $RbMgF_3$ de structure 6 H.

MISE AU POINT SUR LA STRUCTURE DE $RbMgF_3$. — La structure des fluorures AMF_3 (A, élément alcalin, Tl ou NH_4; M, Mg; él. 3 *d*, Zn) dépend principalement du facteur de tolérance $t=(r_A+r_F)/(\sqrt{2}(r_M+r_F))$. Si $t<1$ la structure est de type perovskite cubique; si $t>1$ on obtient des structures perovskites hexagonales.

Une variété monoclinique de $RbMgF_3$ a été annoncée pour la première fois par Lukedens avec les paramètres $a=b=c=8{,}17$ Å et $\beta=98°30'$ [7]. Ce n'est que beaucoup plus tard que Shafer et McGuire annoncèrent deux variétés allotropiques pour $RbMgF_3$ qu'ils avaient préparé par action de l'acide fluorhydrique sur un mélange d'oxydes : à basse température $RbMgF_3$ est cubique. A 500°C cette variété se transforme en une variété hexagonale de type 6 H [8]. Nous avons confirmé ce résultat récemment lors de l'étude des systèmes $Cs_{1-x}Rb_xMF_3$ (M = Mg, Co, Ni, Zn). A 700°C on obtient en tube scellé un mélange de deux phases, l'une cubique, l'autre de structure 6 H. Vers 750°C seul subsiste $RbMgF_3$ de type 6 H, qui est la seule variété stable jusqu'à température ordinaire (en accord avec le facteur de tolérance $t=1{,}01$) [9].

Le réseau 6 H, représenté à la figure 1, est un arrangement tridimensionnel d'octaèdres $(MgF_6)^{4-}$ dans lequel des groupements de deux octaèdres liés par une face commune (sites 4 *f*) sont connectés par un troisième octaèdre qui partage ses six sommets avec eux (sites 2 *a*).

La notation 6 H correspond au nombre de couches perpendiculaires à l'axe $\vec{c}$ nécessaires à la description de la structure hexagonale.

CRISTALLOCHIMIE ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES. — $RbMgF_3$ dopé au manganèse a d'abord été préparé sous forme de poudre par interaction des fluorures à l'état solide en tube d'or scellé sous argon à 800°C; nous avons effectué des dopages dont les taux étaient compris entre 0,05 et 1 %.

Désireux d'obtenir des cristaux de la variété 6 H de taille suffisante nous avons opéré par fusion en tube scellé de platine suivie d'un refroidissement très lent. Le tube était porté à 900°C pendant 5 h et le refroidissement lent était de 5°/h. Les cristaux se présentent sous forme de polyèdres transparents dont les dimensions peuvent atteindre 5 mm. Ils comportent une symétrie hexagonale et les paramètres observés sont identiques à ceux obtenus par Shafer et McGuire [8] et par nous-mêmes [9] pour la variété 6 H de $RbMgF_3$.

Les spectres de RPE ont été enregistrés à température ambiante sur un spectromètre « Bruker ER 200 TT » fonctionnant en bande X et utilisant une modulation de 100 kHz. Les champs magnétiques produits par l'électro-aimant ont été étalonnés par le signal du D.P.P.H.

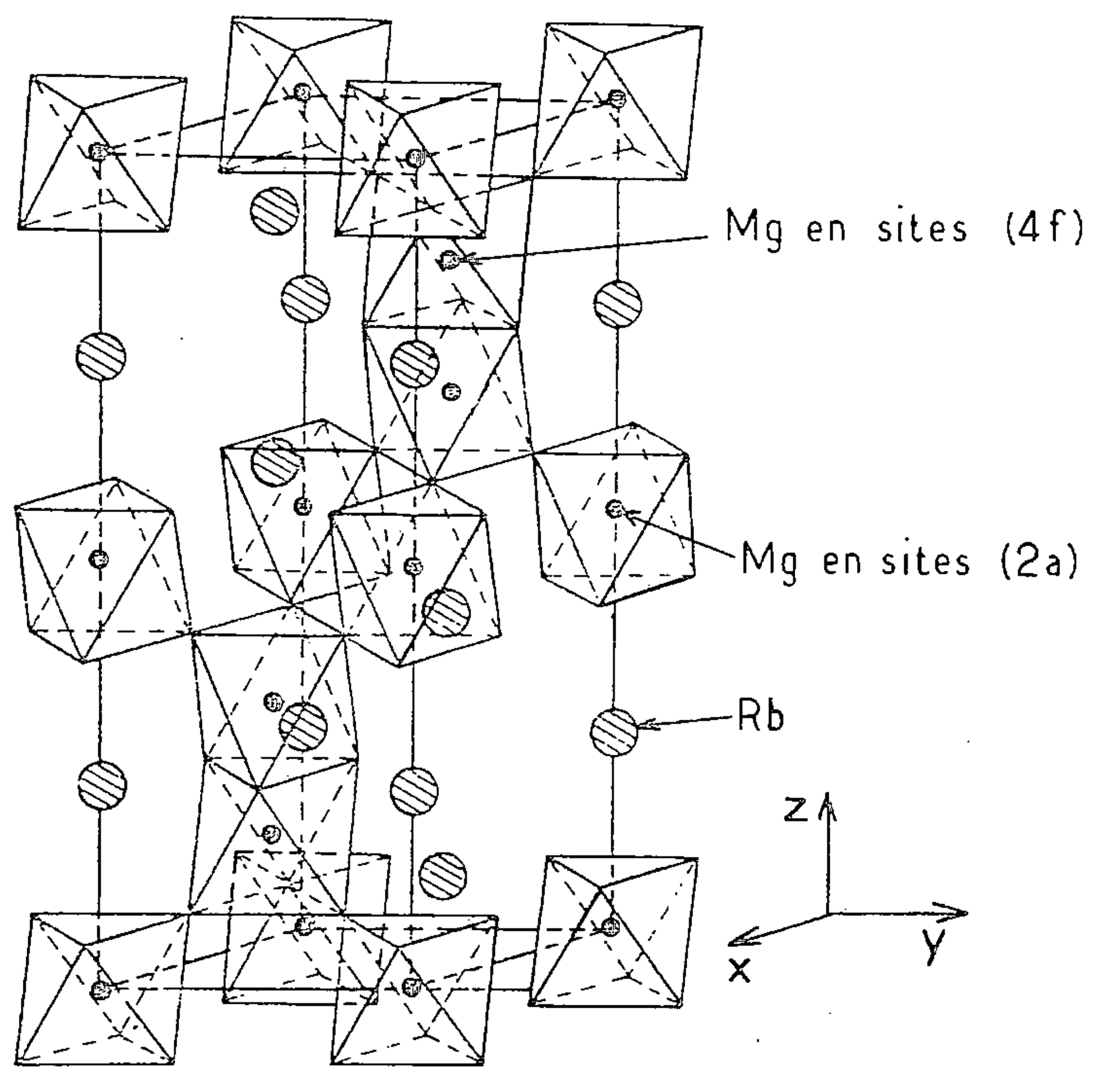


Fig. 1. — Maille élémentaire de $RbMgF_3$
(les octaèdres sont constitués d'ions fluor).

Résonance paramagnétique électronique. — La rotation du cristal par rapport au champ magnétique statique $\vec{H}$ a donné une variation des spectres caractéristique d'une symétrie axiale. L'axe de plus grande symétrie correspond à l'axe $\vec{c}$. La figure 2 représente le spectre obtenu lorsque $\vec{H}$ est parallèle à cet axe.

La position des raies peut être décrite par l'hamiltonien de spin :

$$\mathcal{H}=\beta[g_{\parallel} H_z S_z+g_{\perp}(H_x S_x+H_y S_y)]+A I_z S_z+B(S_y I_y+S_x I_x)$$
$$+D\left[S_z^2-\frac{1}{3}S(S+1)\right]+f(a, F)+\sum_n A_n^F I_n^F S,$$

où $g_{\parallel}$ et $g_{\perp}$ sont les composantes axiales du tenseur g, A et B celles du tenseur de couplage hyperfin (relatif au noyau central de manganèse); D, le terme axial de structure fine; $f(a, F)$, les termes d'ordre 4 de symétrie cubique (qui peuvent être non négligeables pour le spin $S=5/2$ de l'ion Mn^{2+}) et A_n^F les composantes des tenseurs de structure superhyperfine (interactions entre les électrons d de Mn^{2+} et les noyaux de fluor).

Le spectre devrait comporter 210 raies (*fig.* 2) on constate qu'il y a un recouvrement considérable au centre du spectre. On peut identifier sans ambiguïté en revanche les deux premiers et les deux derniers paquets superhyperfins de chaque côté du spectre. Ils sont constitués de $2nI^F+1=7$ raies d'intensités 1, 6, 15, 20, 15, 6 et 1.

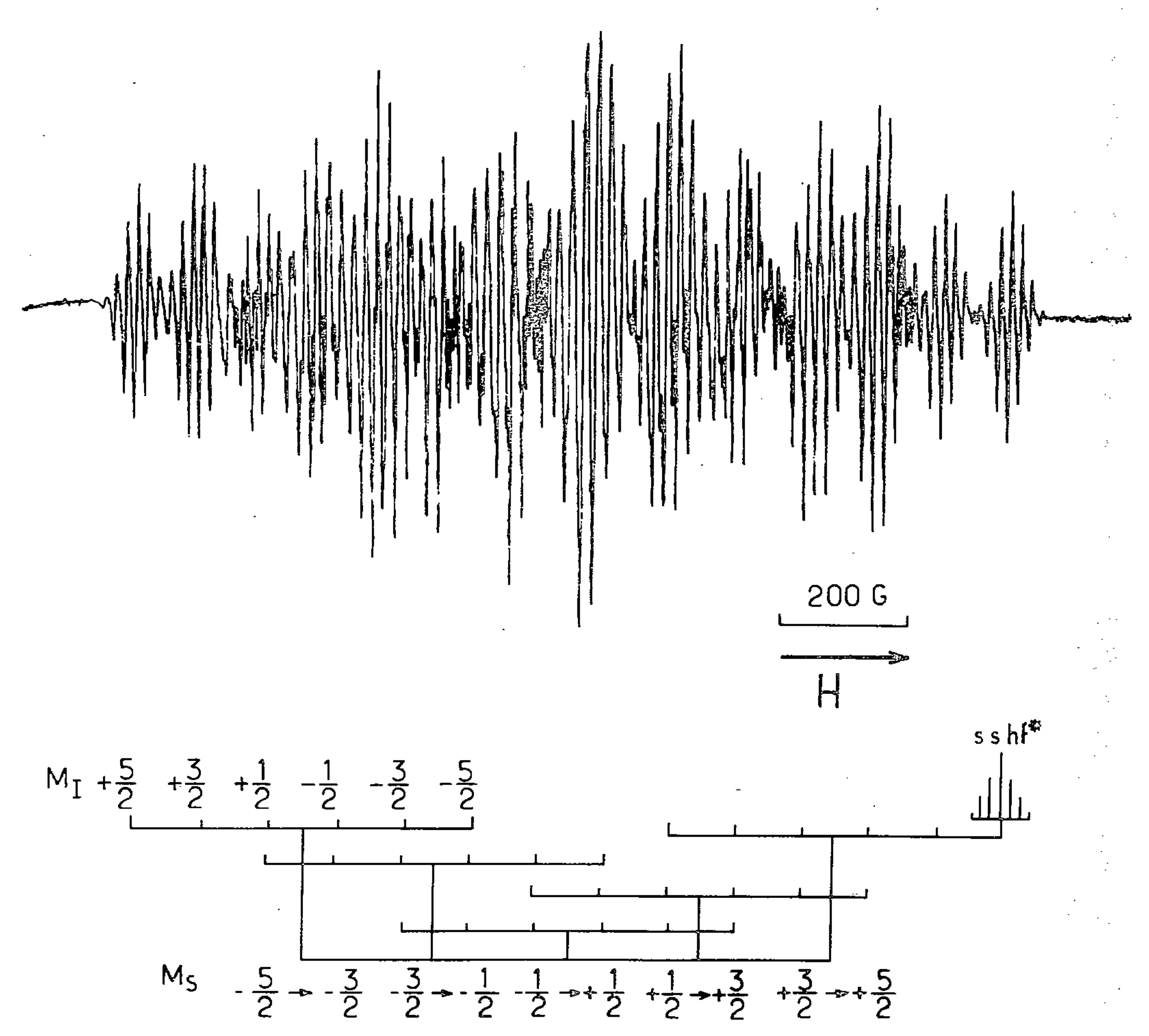


Fig.2. — Spectre de RPE de Mn^{2+} dans $RbMgF_3$ lorsque $\vec{H}$ est parallèle à $\vec{c}$ et diagramme simplifié des transitions autorisées [le terme $(a-F)$ a été négligé]. * Seul un paquet superhyperfin (s. s. h. f.) a été dessiné, il est bien entendu qu'il existe pour toutes les transitions.

Les divers paramètres de l'hamiltonien de spin ont néanmoins pu être déterminés correctement. Ils sont rassemblés au tableau.

Tableau

Paramètres de l'hamiltonien de spin déterminés à 295 K.

$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	A(G)	B(G)	D(G)	$a-F$(G)	A^F(G)
$2{,}001_5$	$2{,}001_6$	95	$\simeq 95$	98	<2	16

Dû fait du recouvrement des raies le terme cubique n'a pu qu'être estimé.

DISCUSSION. – Les symétries ponctuelles des sites (4 *f*) et (2 *a*) de la structure étant respectivement C_{3v} et D_{3d} concordent l'un et l'autre avec la symétrie axiale des spectres autour de l'axe $\vec{c}$. Mais les spectres de RPE comportent des raies de largeur très étroite (pour un solide), ils ne peuvent être attribués qu'à la résonance du manganèse dans un seul site.

Des études ultérieures ont montré que Mn^{2+}, qui est un ion de grande taille par rapport à Mg^{2+}, avait tendance à se placer dans les octaèdres fluorés partageant le plus de sommets possibles ([10], [11]). On peut donc penser que pour les taux de substitution nécessaires à une étude de RPE (0,05-1 %) Mn^{2+} se place dans les sites (2 *a*) du réseau. Il est peu probable d'autre part que le terme axial de structure fine serait rigoureusement le même pour les sites (2 *a*) et (4 *f*), et si Mn^{2+} occupait simultanément ces deux positions, deux spectres RPE coexisteraient. C'est d'ailleurs le cas de Mn^{2+} dans $CsCdCl_3$ [6].

Nous avons tenté d'observer le spectre de paires Mn^{2+}-Mn^{2+} qui pourraient se former comme dans $CsCdCl_3$ 6 H [6]. Il devrait être situé de part et d'autre de celui relatif à l'ion isolé. En fait il n'a pu être identifié, ce qui tend à confirmer qu'à faible concentration Mn^{2+} n'a pas tendance à former des paires au sein de groupements à face commune, mais au contraire à s'isoler.

Nous étendons actuellement cette étude à des concentrations plus élevées en Mn^{2+} et à d'autres ions magnétiques.

Les auteurs ont eu avec A. Tressaud de fructueuses discussions.

(*) Remise le 22 octobre 1979 et acceptée après révision le 10 décembre 1979.

[1] T. P. HALL, W. HAYES, R. W. H. STEVENSON et J. WILKENS, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 1977.
[2] J. J. ROUSSEAU, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Université du Mans, 1977.
[3] G. L. MCPHERSON, T. J. KISTENMACHER et G. D. STUCKY, *J. Chem. Phys.*, 52, 1970, p. 815.
[4] G. L. MCPHERSON, R. C. KOCH et G. D. STUCKY, *J. Chem. Phys.*, 60, 1974, p. 1424.
[5] G. L. MCPHERSON, L. M. HENLING, R. C. KOCH et H. F. QUARLS, *Phys. Rev. B.*, 16, 1977, p. 1893.
[6] G. L. MCPHERSON et J. R. CHANG, *J. Magnet Reson.*, 14, 1974, p. 310.
[7] W. L. W. LUKEDENS, *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 841.
[8] M. W. SHAFER et T. R. MCGUIRE, *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 1969, p. 1989.
[9] J. M. DANCE, N. KERKOURI et A. TRESSAUD, *Mat. Res. Bull.*, 14, 1979, p. 869.
[10] J. M. DANCE, J. GRANNEC, A. TRESSAUD et M. PERRIN, *Mat. Res. Bull.*, 12, 1977, p. 989.
[11] J. M. DANCE et A. TRESSAUD, *Mat. Res. Bull.*, 14, 1979, p. 37.

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux-I,
351, *cours de la Libération*, 33405 *Talence Cedex.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence de ségrégations riches en fer dans le titane de pureté commerciale, recristallisé en phase alpha.* Note (*) de **Claude Severac, Christiane Quesne, Christian Haut** et **Paul Lacombe**, présentée par Jacques Bénard.

L'objet de cette Note est de décrire la technique métallographique qui a permis d'identifier sans ambiguïté la précipitation de composés riches en fer dans du titane non allié contenant une faible teneur en fer (environ 400.10^{-6}). Cette identification a pu être faite grâce à l'examen de surfaces polies non attaquées, à l'aide d'un miscroscope électronique à balayage équipé d'un dispositif d'analyse X, par dispersion d'énergie.

This paper is an attempt to describe the metallographic procedure which showed the evidence of an iron rich phase precipitation in unalloyed titanium containing about 400×10^{-6} *in weight of iron.*
This identification, with the help of a scanning electron microscope and an energy dispersive spectrometer, is only possible by examination of polished but unetched samples because the dissolving of iron rich precipitates by the etching.

Lors d'une étude du comportement au fluage du titane non allié ([1], [2]) de composition pondérale C : 100, Fe : 400, N_2 : 240, O_2 : 940, H_2 : 20.10^{-6}, nous avons mis en évidence des anomalies, en particulier une augmentation importante de la résistance au fluage dans le domaine de température 150-400°C.

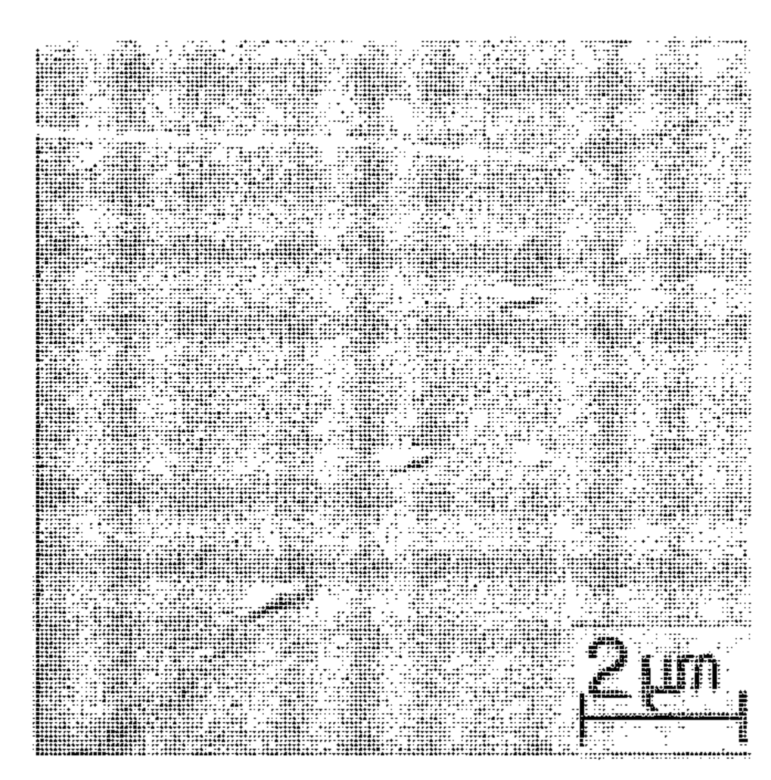


Fig. 1. — Précipités observés par microscopie à balayage dans du titane commercial recristallisé.

L'étude a été réalisée sur des échantillons recristallisés en phase α par recuit de 2 h à 800°C puis refroidis à la vitesse de $300°C.h^{-1}$. Les anomalies observées ont été attribuées à des phénomènes de vieillissement dynamique qui interviendraient même pour de très faibles teneurs en impuretés ([1], [2]). Les différentes valeurs d'énergie d'activation mesurées n'avaient pas permis de préciser le ou les éléments responsables du vieillissement; restait donc posé le problème de l'influence séparée ou cumulée d'impuretés interstitielles comme l'oxygène et l'hydrogène, mais aussi substitutionnelles, en particulier le fer dont la solubilité dans le titane α est très faible.

Après polissage électrolytique, la microstructure des échantillons a été révélée par attaque chimique, soit avec le réactif classique de Kroll (2 % HF + 3 % HNO_3 en solution aqueuse), soit avec le réactif 70 % HNO_3 + 30 % HF, selon la technique proposée par Okasaki [3]. Si dans les deux cas les joints de grains sont assez bien révélés, le second réactif produit à l'aplomb des joints un nombre de «piqûres» beaucoup plus important que le premier, piqûres qui pourraient être liées à la présence d'impuretés ségrégées.

La première étude de ces piqûres au microscope électronique à balayage a été réalisée sur des échantillons recristallisés ayant subi un polissage électrolytique [4], puis une attaque chimique. A partir de l'étude micrographique et de l'analyse X par dispersion d'énergie de tous les précipités observés, nous avons pu faire les remarques suivantes :

– dans un nombre très restreint de cas, en plus des raies caractéristiques du titane, un renforcement significatif est apparu au niveau de la raie K_α du fer;

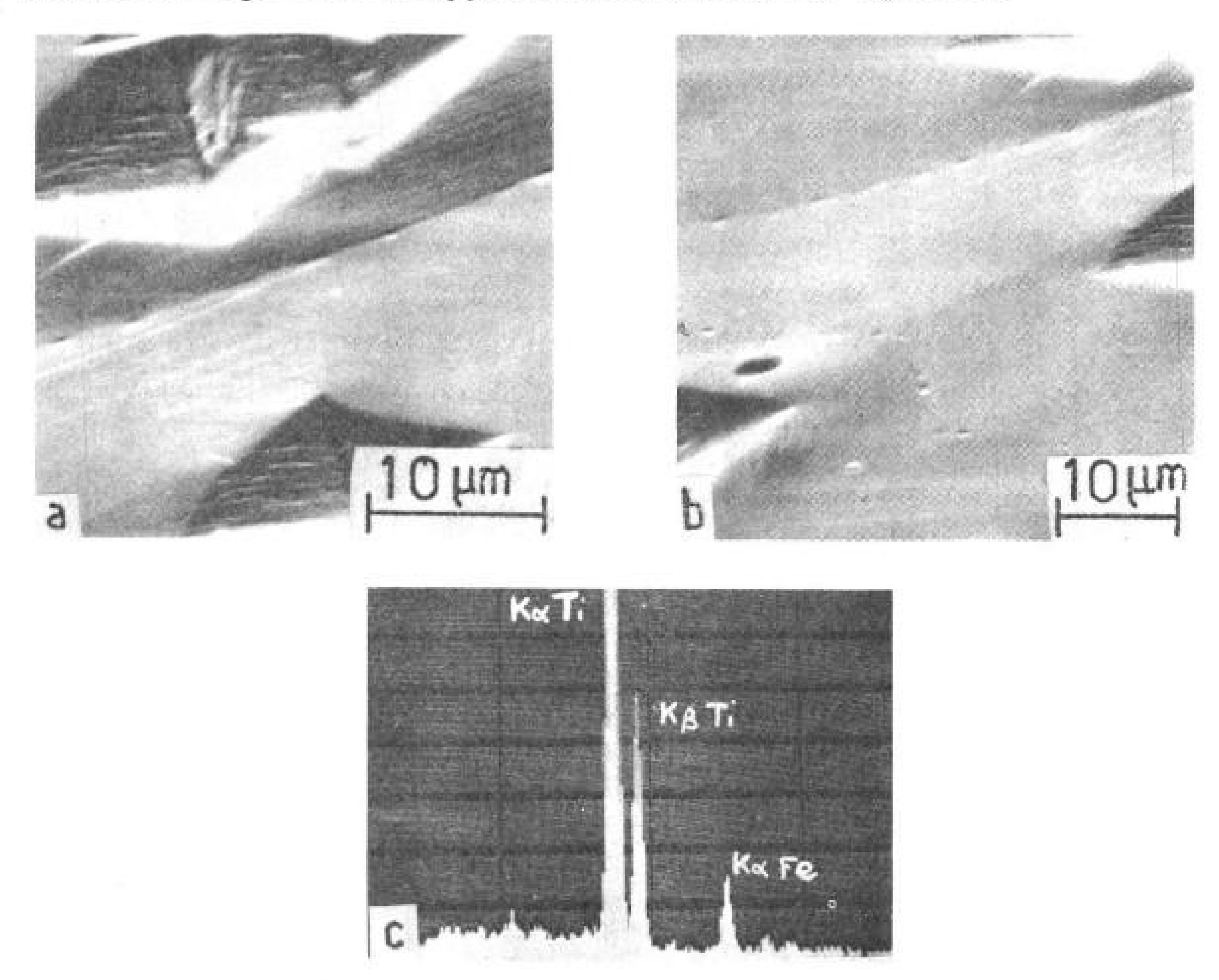


Fig. 2. – (*a*) et (*b*), précipités (repérés par empreintes de microdureté) observés directement après polissage électrolytique dans le matériau recristallisé puis vieilli; (*c*), spectrogramme X type des précipités.

– la taille des précipités est très faible et n'excède pas le micron (*fig.* 1);

– il semble qu'au cours du gravage chimique, les précipités subissent une dissolution partielle, voire totale, leur emplacement étant marqué par un trou au microscope à balayage (*fig.* 1).

Les deux dernières remarques pouvant expliquer la première (difficulté d'analyse), nous avons essayé d'augmenter la taille des précipités en effectuant après recristallisation un vieillissement de 100 h à 595°C (température du palier eutectoïde du diagramme Ti-Fe : 600°C). De plus, pour confirmer ou infirmer la dissolution des précipités par le réactif d'attaque, des repérages de précipités ont été réalisés par empreintes au microduromètre. Le mode opératoire et les résultats ont été les suivants :

– polissage électrolytique selon la technique proposée par Blackburn et Williams [4] pendant une durée de 40 mn à −40°C;

– rinçage au méthanol absolu, puis à l'eau bidistillée;

– séchage à l'air chaud;

– repérage de quelques précipités par empreintes de microdureté;

– observation au microscope à balayage des précipités repérés (*fig.* 2 *a* et 2 *b*).

L'analyse qualitative de chaque précipité repéré met en évidence les raies K_α et K_β du titane ainsi que la raie K_α du fer, comme le montre le spectrogramme X de la figure 2 *c*.

Après cette étude sur plan poli, les échantillons ont subi :

– une attaque chimique à l'aide du réactif de Kroll (durée : 45 s);

– une nouvelle observation au microscope à balayage des précipités repérés et analysés précédemment (*fig.* 3 *a* et 3 *b*).

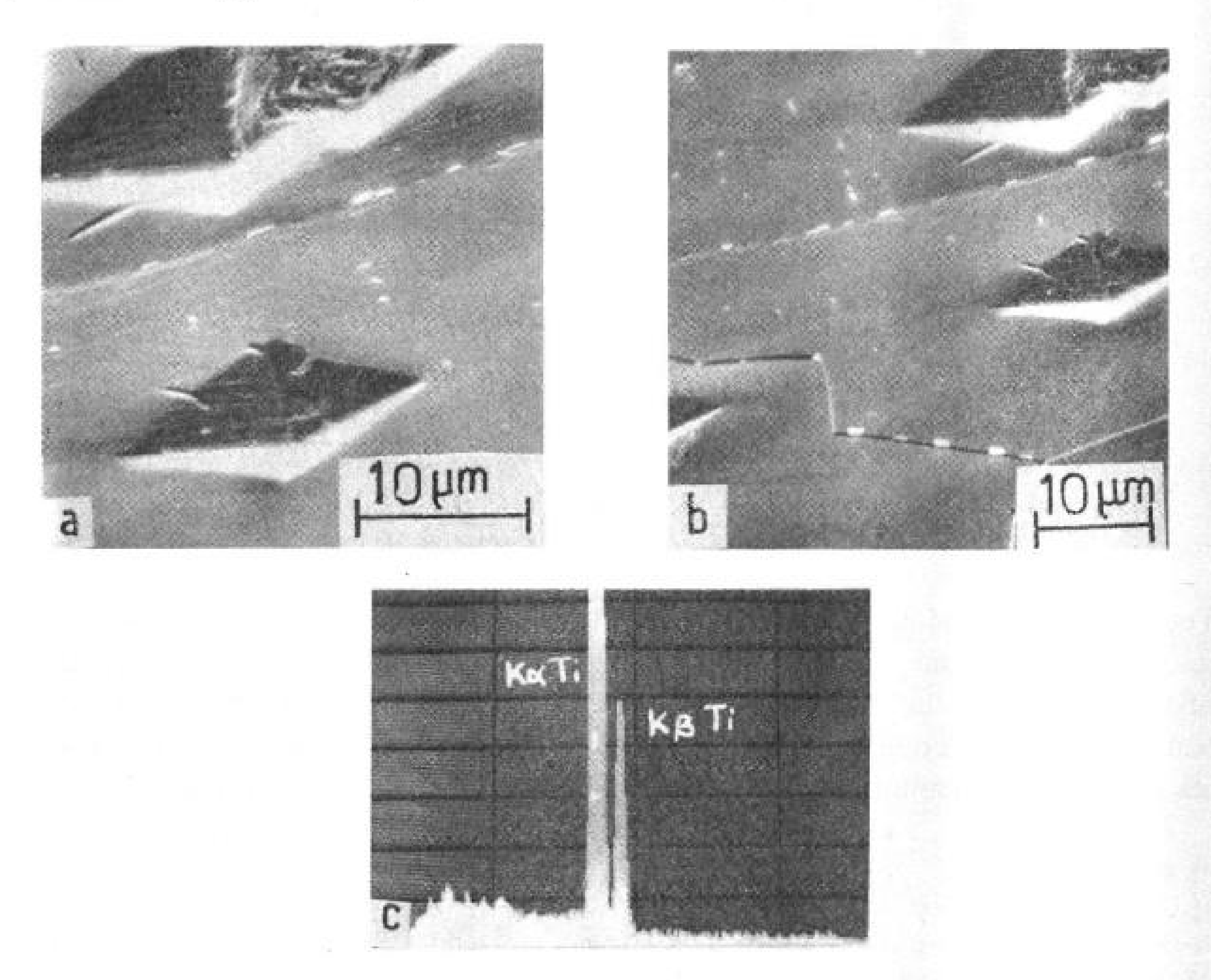


Fig. 3. – (*a*) et (*b*), mêmes précipités que ceux des figures 2 *a* et 2 *b*, mais après attaque chimique ultérieure; (*c*), spectrogramme X type, des précipités après attaque.

De nouvelles analyses pratiquées sur ces précipités ne révèlent plus la présence de fer (*fig.* 3 *c*) et confirment bien la dissolution des précipités par le réactif d'attaque. Cette dissolution se traduit par la formation de cratères qui, à l'échelle du microscope optique, apparaissent sous forme de «piqûres» (*fig.* 4).

Pour pouvoir réaliser des analyses sur plan poli, nous insisterons sur le soin à apporter à la préparation des échantillons en excluant la pratique du polissage mécanique tant au papier qu'à l'alumine. En effet, nous avons pu constater que tout polissage mécanique préalable au polissage électrolytique, entraînait une contamination des échantillons se traduisant par l'apparition de raies supplémentaires telles que celles relatives à Al, Si, Ca, Mg, par exemple.

Ainsi, dans le cas du titane de pureté commerciale, en travaillant sur des plans polis, il a été possible de mettre en évidence par analyse qualitative la présence de précipités riches en fer. Nous montrerons par ailleurs que dans le domaine d'existence du vieillissement

dynamique, les conditions de refroidissement après recristallisation à 800°C agissent sur la densité et/ou la répartition des précipités et modifient les paramètres du vieillissement ([1], [2]).

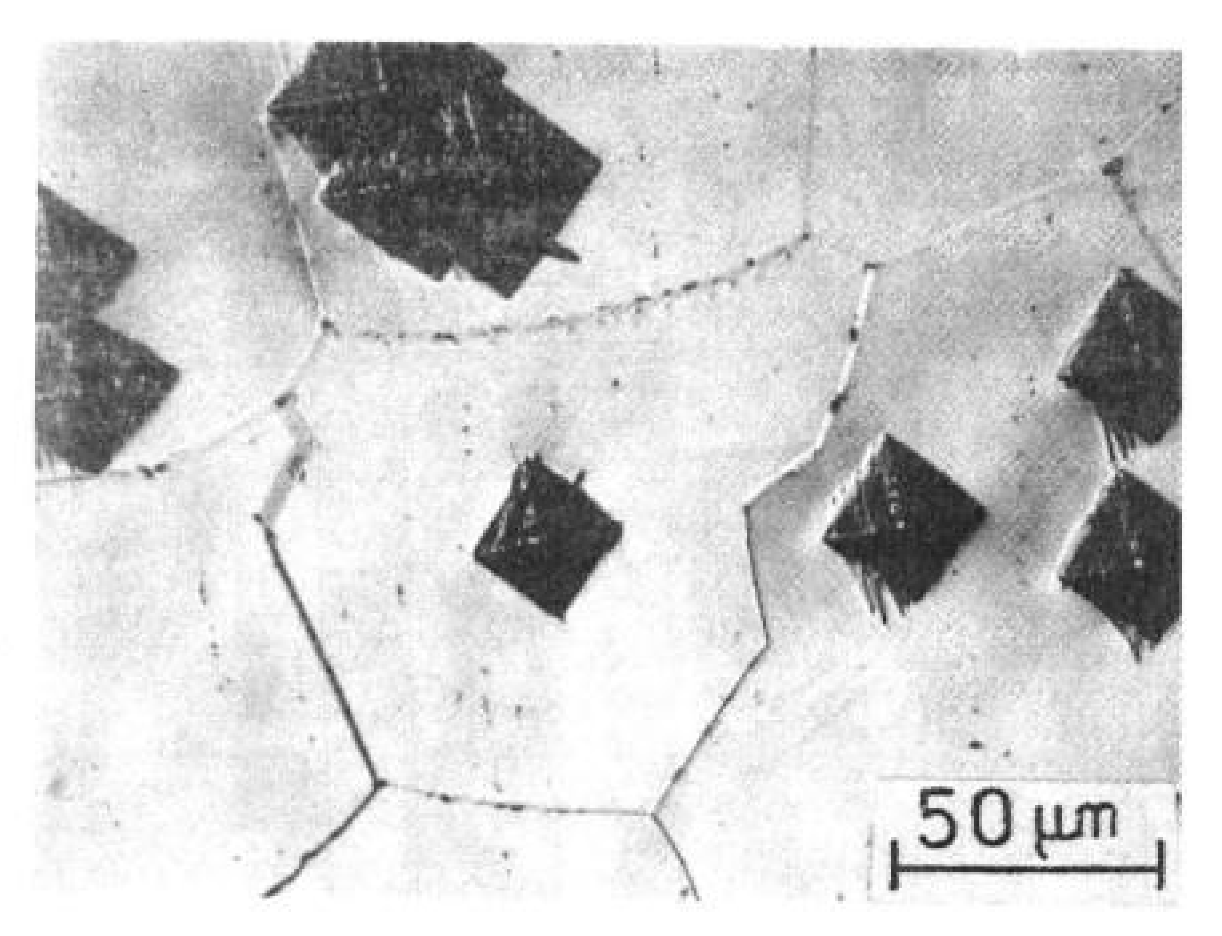


Fig. 4. – « Piqûres » observées en microscopie optique.

Tout récemment, Matyka, Faudot et Bigot [5] ont proposé un nouveau diagramme d'équilibre Ti-Fe, limité aux très faibles teneurs en fer. D'après ces auteurs, au refroidissement, dès 650°C, la limite de solubilité du fer dans le titane α devient inférieure à la teneur de notre matériau en cette impureté (400.10^{-6}). Il est donc possible que les précipités analysés qualitativement correspondent au composé intermétallique TiFe.

(*) Remise le 22 octobre 1979 et acceptée le 12 novembre 1979.

[1] Cl. Severac, *Mémoire d'Ingénieur C.N.A.M.*, Paris, 7 avril 1978.

[2] C. Severac, B. Deslandes, A. Reyes, C. Quesne et P. Lacombe, 5es *Journées d'Étude du Titane et de ses Alliages*, Nantes, 28 et 29 novembre 1978 (à paraître dans *J. Less Common Metals*).

[3] L. Rice, C. P. Hinesley et H. Conrad, *Metallography*, 4, 1971, p. 257.

[4] M. J. Blackburn et J. C. Williams, *Trans. A.I.M.E.*, 239, 1967, p. 287.

[5] J. Matyka, F. Faudot et J. Bigot, *Scripta Met.*, 13, 1979, p. 645.

Laboratoire de Métallurgie associé au C.N.R.S., n° 177,
Bâtiment de Chimie 410-415,
Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay,
91405 *Orsay*.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Cinétique de polymérisation de monomères complexés par des acides de Lewis. Influence de $ZnCl_2$ sur la vitesse de décomposition de l'azobisisobutyronitrile.* Note (*) de **Arnaud Haeringer** et **Gérard Riess**, présentée par Georges Champetier.

On a étudié par gazométrie la cinétique de décomposition de l'azobisisobutyronitrile (AIBN) dans le phtalate de butyle en présence de $ZnCl_2$. Les constantes de vitesse k_d ont été déterminées à 60 et à 80° en fonction de la concentration en $ZnCl_2$.

L'augmentation linéaire de k_d avec la concentration en $ZnCl_2$ a pu être interprétée en admettant la formation d'un complexe (AIBN, $ZnCl_2$) d'après l'équilibre

$$\text{AIBN}+\text{ZnCl}_2 \rightleftarrows (\text{AIBN, ZnCl}_2).$$

The decomposition kinetics of azobisisobutyronitrile (AIBN) in presence of $ZnCl_2$ have been investigated in dibutylphtalate by a gazometric technique. The decomposition rates k_d of AIBN have been determined at 60 and 80°C at different concentrations of $ZnCl_2$.

The linear increase of k_d with $ZnCl_2$ concentration has been explained by the formation of a (AIBN-$ZnCl_2$) complex according to the equilibrium relation:

$$AIBN+ZnCl_2 \rightleftarrows (AIBN, ZnCl_2).$$

Les acides de Lewis, comme les halogénures de zinc ou les halogénures d'alkyl-aluminium, ont un effet remarquable sur l'homopolymérisation et la copolymérisation de monomères vinyliques comportant un substituant donneur du type nitrile, ester, amide... ([1] à [4]). La formation de complexes entre ces monomères et les acides de Lewis entraîne, du fait de la délocalisation électronique, des modifications importantes de la cinétique de polymérisation. La polymérisation radicalaire de tels monomères complexés, par exemple de méthacrylate de méthyle (MMA) ou d'acrylonitrile, est ainsi caractérisée par une augmentation de la vitesse de polymérisation (R_p) et par une modification du degré de polymérisation (DP) ([5] à [9]).

L'homopolymérisation d'un des systèmes les plus simples, MMA-$ZnCl_2$, a été étudiée par différents auteurs : Kargin, Gaylord, Imoto, Lachinov, Hirai, Bevington, Funt, Ratzsch ([1], [3], [5], [7], [10] à [13]), qui arrivent à des observations concordantes en ce qui concerne l'augmentation de R_p en fonction de la teneur en $ZnCl_2$. Un certain nombre de divergences subsistent cependant pour ce qui est de la variation du DP, de la vitesse d'amorçage de la polymérisation et de l'interaction amorceur-$ZnCl_2$.

Des précisions sur la variation du DP et le comportement de l'azobisisobutyronitrile (AIBN) ont pu être apportées après une étude détaillée du système MMA-$ZnCl_2$-AIBN [14]. Un schéma cinétique avait été proposé, en tenant compte des différents types de complexes qui peuvent se former d'une part entre MMA et $ZnCl_2$ et d'autre part entre AIBN et $ZnCl_2$.

Pour compléter ces recherches, il nous a paru intéressant de mettre en évidence de façon directe l'influence des acides de Lewis sur la vitesse de décomposition de l'AIBN.

Partie expérimentale. — La vitesse de décomposition de l'AIBN a été déterminée par gazométrie, c'est-à-dire en enregistrant le volume d'azote dégagé en fonction du temps.

Les valeurs de la constante de vitesse de décomposition k_d sont données par la pente de la droite d'équation

$$-\ln\left(1-\frac{N_2(t)}{\text{AIBN}_0}\right)=k_d\,t,$$

où $N_2(t)$ est le nombre de moles d'azote dégagées au temps t; AIBN_0 est le nombre de moles d'AIBN introduit.

Afin d'éviter les problèmes dus à la tension de vapeur du méthacrylate de méthyle (MMA) et supprimer les risques de polymérisation sans avoir recours à un inhibiteur de polymérisation susceptible lui aussi de modifier le système, nous avons remplacé le (MMA) par le phtalate de butyle, qui permet de solubiliser à la fois l'AIBN et le $ZnCl_2$. Cet ester

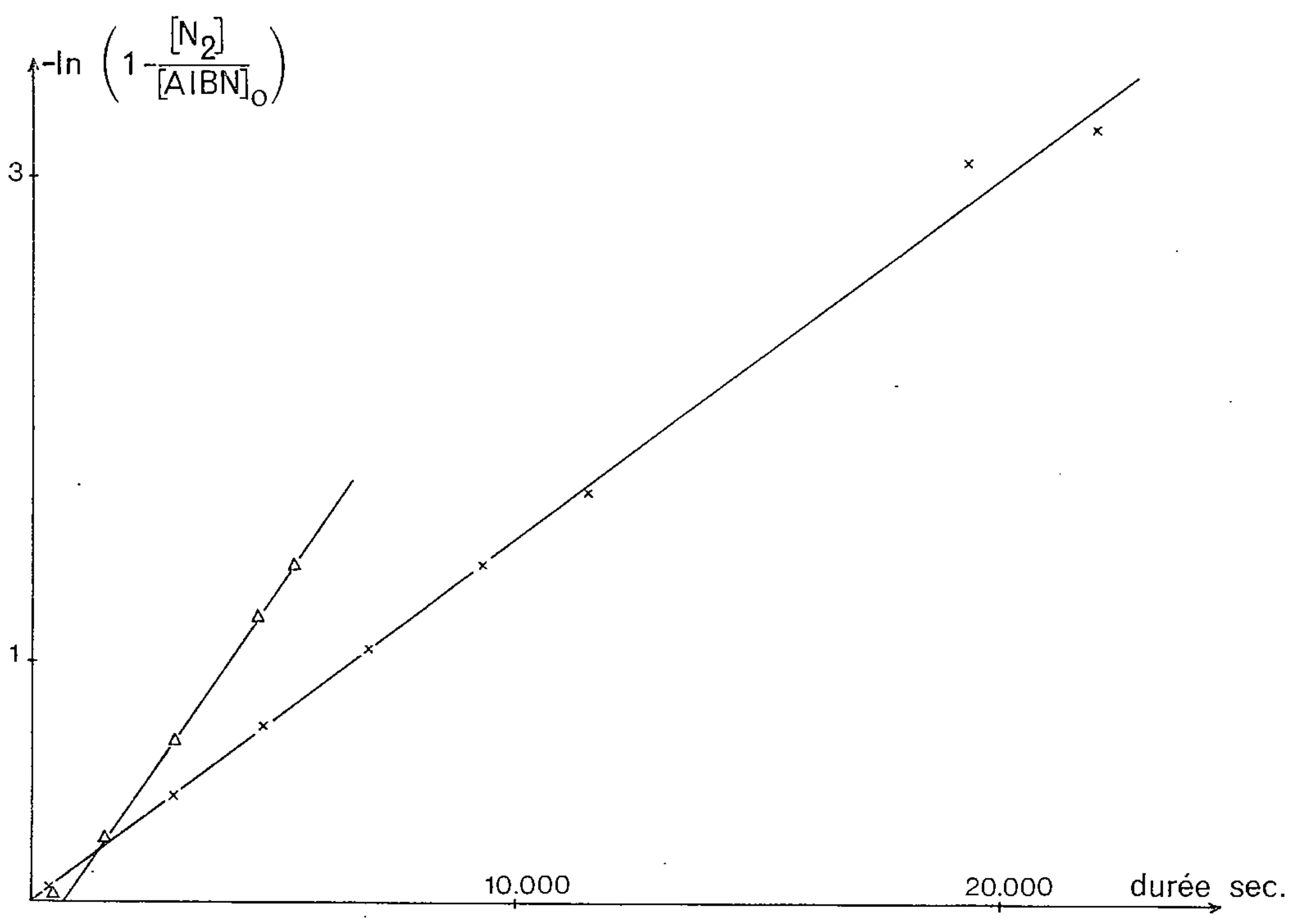


Fig. 1. — Détermination de la constante de vitesse de décomposition de l'AIBN dans le phtalate de butyle à 80°C; ×, en absence de $ZnCl_2$ on obtient la pente $k_{d0} = 1{,}51 \cdot 10^{-4}\,s^{-1}$; Δ, en présence de $[ZnCl_2] = 0{,}216$ mole.l^{-1} on obtient la pente $k_d = 2{,}96 \cdot 10^{-4}\,s^{-1}$.

présente en plus l'avantage d'avoir un point d'ébullition nettement plus élevé que l'isobutyrate de méthyle qui est généralement pris comme produit modèle du MMA.

Deux séries de mesures ont ainsi été effectuées à 60 et à 80° pour des mélanges réactionnels homogènes de concentration en AIBN voisines de $3 \cdot 10^{-2}$ mole.l^{-1} en présence de $ZnCl_2$ dont les concentrations s'échelonnent de 0 à 0,23 mole.l^{-1}.

Résultats. — La figure 1 montre à titre d'exemple les valeurs expérimentales obtenues pour le dégagement d'azote dans les deux cas limites : $[ZnCl_2] = 0$ et $[ZnCl_2] = 0{,}216$ mole.l^{-1}.

Tableau

Variation de k_d de l'AIBN en fonction de la concentration en $ZnCl_2$

$[ZnCl_2]$ (mole/l)	k_d à 60° ($s^{-1} \cdot 10^5$)	k_d à 80° ($s^{-1} \cdot 10^4$)	$[ZnCl_2]$ (mole/l)	k_d à 60° ($s^{-1} \cdot 10^5$)	k_d à 80° ($s^{-1} \cdot 10^4$)
0	0,88	1,51	0,105	1,71	–
0	0,90	1,42	0,116	1,89	–
0,013 8	–	1,56	0,137	–	2,52
0,022 0	1,16	1,58	0,216	–	2,96
0,052 8	–	1,84			

L'ensemble des résultats concernant la variation de k_d en fonction de la température et de la concentration en $ZnCl_2$ est donné par le tableau.

En accord avec Lachinov et coll. [7], il apparaît que la vitesse de décomposition de l'AIBN est augmentée par la présence d'un acide de Lewis.

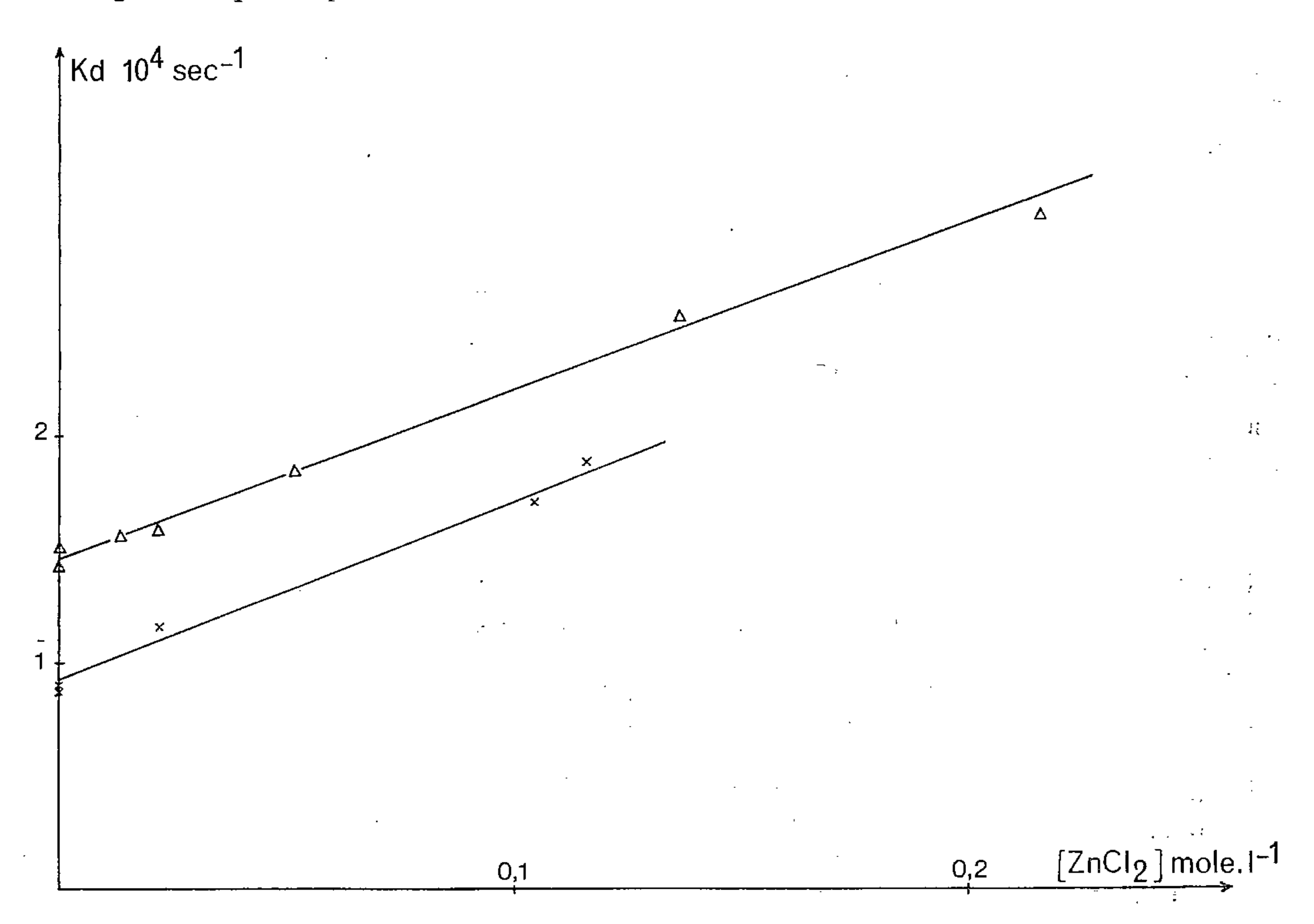


Fig. 2. — Évolution de la constante de vitesse de décomposition k_d de l'AIBN en fonction de la concentration en $ZnCl_2$; ×, 60°; Δ, 80°.

La figure 2 montre en plus une variation linéaire de k_d en fonction de la concentration en $ZnCl_2$, qui est de la forme :

$$k_d = 0{,}93.10^{-5}(1+8{,}4[ZnCl_2])\,s^{-1} \text{ à } 60°,$$

$$k_d = 1{,}46.10^{-4}(1+5{,}0[ZnCl_2])\,s^{-1} \text{ à } 80°,$$

où $[ZnCl_2]$ est exprimé en mole.l^{-1}.

Notons qu'en absence de $ZnCl_2$, nous retrouvons les valeurs obtenues par K. J. E. Barret [15] pour la décomposition de l'AIBN dans le phtalate de butyle soit

$$k_d = 0{,}93.10^{-5}\,s^{-1} \text{ à } 60°C,$$

et

$$k_d = 1{,}31.10^{-4}\,s^{-1} \text{ à } 80°C.$$

Les valeurs de k_d que nous obtenons sont

$$k_d = 0{,}93.10^{-5}\,s^{-1} \text{ à } 60°C$$

et

$$k_d = 1{,}46.10^{-5}\,s^{-1} \text{ à } 80°C.$$

L'énergie d'activation correspondant à la décomposition de l'AIBN en présence ou en absence de $ZnCl_2$ peut être évaluée à partir de ces mesures. E_d qui est de 32,1 kcal/mole en absence de $ZnCl_2$ passe ainsi à 28,6 kcal/mole pour une concentration en $ZnCl_2$ de 0,216 mole.l^{-1}.

Cette augmentation linéaire de k_d en fonction de $[ZnCl_2]$ que nous avons ainsi pu mettre en évidence, confirme par conséquent les conclusions d'une précédente publication concernant la cinétique de polymérisation du système MMA-$ZnCl_2$-AIBN [14]. A partir des résultats cinétiques nous avons en effet pu conclure qu'en plus du complexe (MMA, $ZnCl_2$), il existe un équilibre :

$$\text{AIBN} + \text{ZnCl}_2 \rightleftarrows (\text{AIBN}, \text{ZnCl}_2)$$

et que ce complexe (AIBN/$ZnCl_2$) se décompose en radicaux primaires avec une vitesse accrue.

Comme les déterminations directes de k_d ont par ailleurs montré une influence moins marquée de $ZnCl_2$ à 80° qu'à 60°, on peut admettre un déplacement d'équilibre entraînant une diminution de la concentration en complexe (AIBN, $ZnCl_2$) avec l'augmentation de la température.

(*) Remise le 15 octobre 1979, acceptée après révision le 17 décembre 1979.

[1] V. A. KARGIN, V. A. KABANOV et V. P. ZUBOV, *Vysokomol. Soedin*, 2, 1960, p. 765.
[2] S. YABUMOTO, K. ISHII et K. ARITA, *J. Polym. Sc.*, A1, 7, 1969, p. 1577; *J. Polym. Sc.*, A1, 8, 1970, p. 295.
[3] N. G. GAYLORD et A. TAKAHASHI, *J. Polym. Sc.*, B6, 1968, p. 743.
[4] C. H. BAMFORD, S. BRUMBY et R. P. WAYNE, *Nature, Lond.*, 209, 1966, p. 292.
[5] M. IMOTO, T. OTSU et S. SHIMIZU, *Makromolek. Chem.*, 65, 1963, p. 174.
[6] M. IMOTO, T. OTSU et S. SHIMIZU, *Makromolek. Chem.*, 65, 1963, p. 180.
[7] M. B. LACHINOV, B. M. ABU-EL'KHAUR, V. P. ZUBOV et V. A. KABANOV, *Vysokomol. Soedin*, A15, (3), 1973, p. 504.
[8] C. H. BAMFORD, A. D. JENKINS et R. JOHNSTON, *Proc. Roy. Soc.*, A241, 1957, p. 364.
[9] C. H. BAMFORD et S. BRUMBY, *Makromolek. Chem.*, 134, 1970, p. 159.
[10] H. HIRAI et T. IKEGAMI, *J. Polym. Sc.*, A1, 8, 1970, p. 2407.
[11] J. C. BEVINGTON et C. DYBALL, *J. Chem. Soc. Faraday I*, 72, (4), 1976, p. 980.
[12] B. L. FUNT et G. PAWELCHAK, *J. Polym. Sc., Polym. Lett. Ed.*, 13, 1975, p. 451.
[13] M. RATZSCH, *Plaste und Kautschuk*, 19, (3), 1972, p. 169.
[14] A. HAERINGER et G. RIESS, *Europ. Polym. J.*, 14, 1978, p. 117.
[15] K. E. J. BARRETT, *J. App. Polymer Sc.*, 11, 1967, p. 1617.

École nationale supérieure de Chimie de Mulhouse,
Laboratoire de Chimie macromoléculaire, 3, *rue A.-Werner*, 68093 *Mulhouse Cedex.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Théorie statistique des silicates fondus à forte et moyenne teneurs en silice.* Note (*) de **Roger Dron**, présentée par Pierre Gilles de Gennes.

La distribution des chaînes silicatées est calculée par voie statistique en faisant l'hypothèse de l'équiprobabilité d'ionisation des deux premiers, puis des deuxième et troisième atomes d'oxygène liés aux atomes de silice.

Silicate chain distribution is calculated through a statistical method, assuming equiprobability of the two first or of the second and third oxygen atoms linked to silicon atoms.

La théorie de Toop et Samis [1] repose sur l'hypothèse d'équiréactivité et par suite d'équiprobabilité d'ionisation des quatre oxygènes liés à un atome de silicium. Cette hypothèse se prête bien au calcul statistique et permet de déterminer sans difficulté la distribution des arrangements.

Il est vraisemblable que ce postulat n'est qu'une approximation assez grossière de la réalité, la présence d'un ou plusieurs O^- sur un atome de silicium produisant un effet de répulsion qui biaise l'équiréactivité de principe. Il y a donc de fortes chances pour que les probabilités p_1, p_2, p_3, p_4, de première, deuxième, troisième et quatrième ionisations soient en ordre décroissant.

Nous avons montré [2] que les principes de la théorie de Masson [3], dans le domaine des fortes teneurs en oxyde où ils s'appliquent, reviennent à faire l'hypothèse de l'égalité des probabilités p_3 et p_4 et de l'adoption de la valeur 1 pour p_1 et p_2. La distribution des arrangements (polyanions finis) peut alors être déterminée soit par des considérations thermodynamiques, soit par des considérations statistiques.

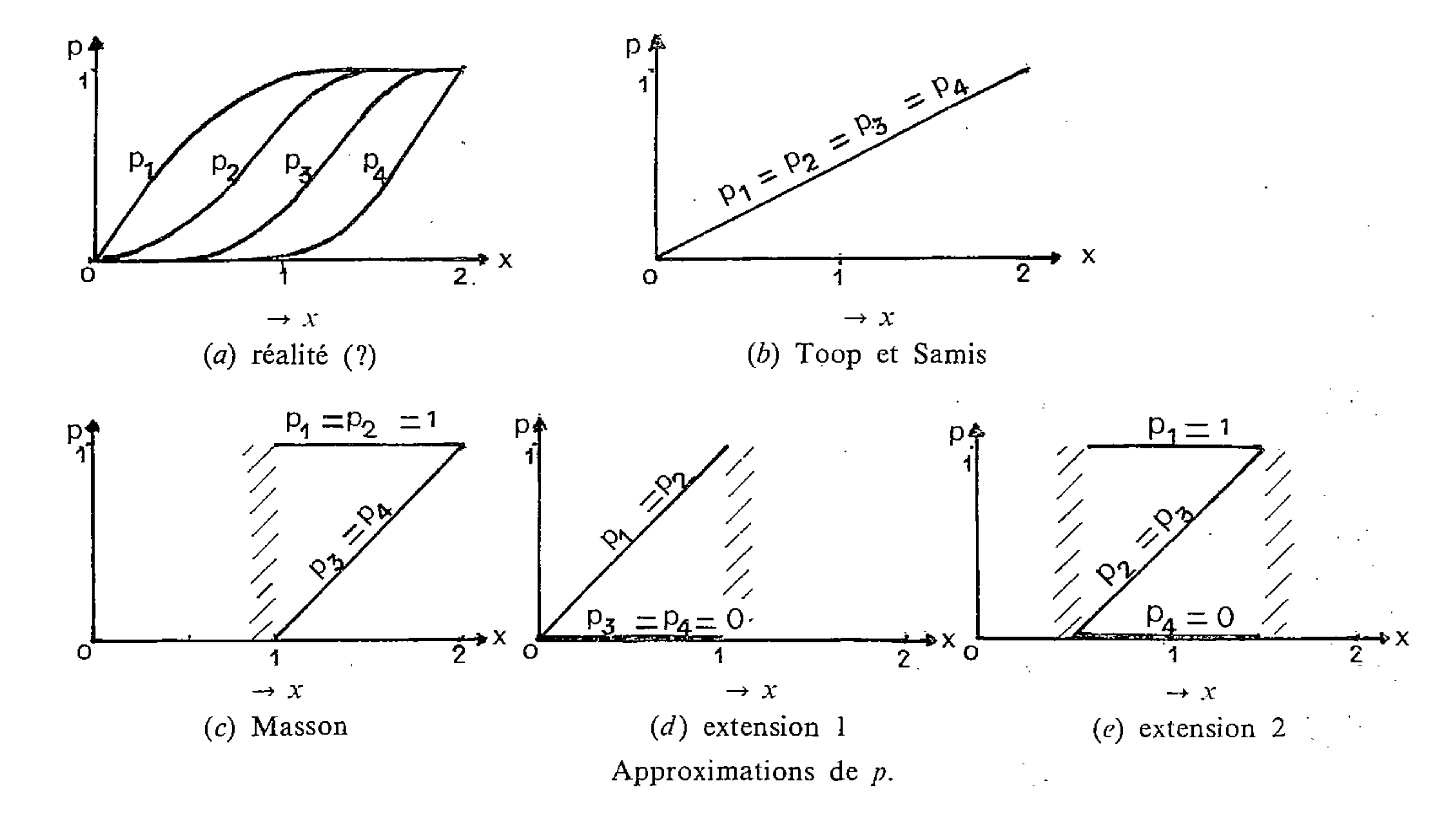
Nous proposons de transposer cette démarche dans les domaines à fortes et moyennes teneurs en silice en adoptant des approximations similaires, c'est-à-dire :

— *pour les fortes teneurs en silice :*

$$p_1 = p_2 \quad \text{et} \quad p_3 = p_4 = 0,$$

— *pour les teneurs moyennes en silice :*

$$p_1 = 1, \quad p_2 = p_3, \quad p_4 = 0.$$



(*a*) réalité (?) (*b*) Toop et Samis

(*c*) Masson (*d*) extension 1 (*e*) extension 2

Approximations de *p*.

Le traitement statistique permet d'obtenir pour chacun des domaines considérés des modèles qui ne sauraient prétendre à la représentation exacte de la réalité, mais qui s'en rapprochent sans doute de façon acceptable.

Les diagrammes (*a*) à (*e*) de la figure illustrent la variation des probabilités p_1, p_2, p_3, p_4 en fonction du taux de neutralisation x, pour les différentes options.

Notations utilisées. — Les oxygènes porteurs de charge présents sur les atomes de silicium sont notés dans l'ordre de leur apparition : O_I^-, O_{II}^-, O_{III}^- et O_{IV}^-.

|
O
|
Les croisements de chaînes $-O-Si-O-$ sont symbolisés par X.
|
O
|

|
O
|
Les bifurcations $-O-Si-O_I^-$ sont symbolisées par Y.
|
O
|

O_I^-
|
Les éléments de chaîne $-O-Si-O-$ sont symbolisés par E.
|
O_{II}^-

O_I^-
|
Les extrémités de chaîne $-O-Si-O_{II}^-$ sont symbolisées par Z.
|
O_{III}^-

Statistique des systèmes a forte teneur en silice. — Le système est formé de 1 mole de silice et comporte au total $2x$ atomes d'oxygène porteurs de la charge -1 (O^-).

Chaque atome de silicium porte quatre liaisons dont deux (catégorie B) peuvent être occupées par des O^-. La probabilité pour une de ces deux liaisons d'être $Si-O^-$ est donc

$$p=\frac{2x}{2}=x$$

et la probabilité complémentaire

$$q=1-x.$$

De tout atome de silicium partent quatre liaisons dont deux sont de la catégorie A et deux de la catégorie B.

Sur ces bases, on montre facilement que pour la catégorie A, les probabilités des différents types de liaison (XX, XY, XE+YY, YE, EE), entre deux atomes de silicium consécutifs, sont les termes du développement de $(q+p)^4$ et que pour la catégorie B, les probabilités de XX, XY et YY sont les termes du développement de $q(q+p)^2$.

INSERTION D'UN ÉLÉMENT E. — L'insertion d'un élément $-\overset{\displaystyle O^-}{\underset{\displaystyle O^-}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-$ noté E transforme les liaisons XX, XY et YY en XEX, XEY et YEY. Par des insertions successives, on va pouvoir calculer la probabilité des différents enchaînements qui permettent de décrire le système, c'est-à-dire :

— les chaînes comprises entre deux croisements, soit XE_nX;

— les chaînes comprises entre un croisement et une bifurcation, soit XE_nY;

— les chaînes comprises entre deux bifurcations, soit YE_nY.

L'insertion de l'élément E n'est possible que sur une liaison de catégorie A :

configurations : - - —— ——·—— ——┆——,

probabilités : 1 1 p^2.

Donc la probabilité d'une figure avec insertion E est égale à celle de la figure sans insertion multipliée par p^2.

On peut de la même façon insérer un deuxième, puis un troisième élément E, etc. Les probabilités seront à chaque fois multipliées par p^2. La séquence des enchaînements de forme XE_nX est donc une progression géométrique dont la base est la probabilité du terme XX, soit q^4+q^3 et la raison p^2. On fait un raisonnement analogue pour les autres figures. Le tableau I donne l'ensemble des probabilités des divers enchaînements.

La vérification des bilans a été établie en tenant compte du fait que chaque X terminal d'un enchaînement contribue pour 1/4 à la formation d'un X et que chaque Y terminal contribue pour 1/3 à la formation d'un Y.

TABLEAU I

Enchaînement	Terme zéro	Termes supérieurs	Bilan X	Bilan E	Bilan Y
XX et XE_nX	q^4+q^3	q^4p^{2n}	$\frac{2q^4}{4(1-p^2)}+\frac{2q^3}{4}$	$\frac{q^4p^2}{(1-p^2)^2}$	—
XY et XE_nY	$4q^3p+2q^2p$	$4q^3p^{2n+1}$	$\frac{4q^3p}{4(1-p^2)}+\frac{2q^2p}{4}$	$\frac{4q^3p^3}{(1-p^2)^2}$	$\frac{4q^3p}{3(1-p^2)}+\frac{2q^2p}{3}$
YY et YE_nY	$4q^2p^2+qp^2$	$4q^2p^{2n+2}$	—	$\frac{4q^2p^4}{(1-p^2)^2}$	$\frac{8q^2p^2}{3(1-p^2)}+\frac{2qp^2}{3}$
Vérifications des bilans			$\sum X=q^2$	$\sum E=2pq$	$\sum Y=p^2$

Le système peut donc être entièrement décrit en fonction de $p=x$ et de $q=1-x$, x étant le taux de neutralisation de la silice, dans le domaine compris entre $x=0$ et $x=1$.

STATISTIQUE DES SYSTÈMES A MOYENNE TENEUR EN SILICE. — Le système est formé de 1 mole de silice et comporte au total $2x$ atomes d'oxygène porteurs de la charge -1 (O^-).

Chaque atome de silicium porte quatre liaisons dont une est nécessairement occupée par un O^- et une autre nécessairement occupée par un O^0. Les deux liaisons résiduelles sont occupées soit par un O^- (probabilité $p=(2x-1)/2$), soit par un O^0 (probabilité $q=1-p$).

On doit donc considérer trois catégories de liaisons :

— la catégorie A qui est occupée par un O^-;

— la catégorie B qui est occupée par un O^0;

— la catégorie C qui est occupée soit par un O^-, soit par un O^0.

Par tout atome de silicium passent une liaison de catégorie A, une liaison de catégorie B et deux liaisons de catégorie C.

De là, on montre que les probabilités des différents types de liaison entre deux atomes de silicium consécutifs pour la catégorie B (soit ZZ, ZE, EE + ZY, YE et YY) sont les termes du développement de $(p+q)^4/2$ et que pour la catégorie C les probabilités de EE, YE et YY sont les termes du développement de $q(p+q)^2$. La catégorie A ne conduit à aucun enchaînement Si — O — Si.

INSERTION D'UN ÉLÉMENT E. — Un raisonnement semblable à celui fait précédemment pour les systèmes à forte teneur en silice permet de démontrer que l'insertion de l'élément E multiplie les probabilités par $2pq$ pour la catégorie B et par p pour la catégorie C. On obtient donc également des probabilités en progression géométrique, de raison $2pq$ pour la série ZE_nZ, la série ZE_nY et la série YE_nY de catégorie B, et de raison p pour la série YE_nY de catégorie C.

Le tableau II donne l'ensemble des configurations et la vérification des bilans.

TABLEAU II

Enchaînement	Terme zéro	Termes supérieurs	Bilan Z	Bilan E	Bilan Y
ZZ et ZE_nZ	$\frac{p^4}{2}$	$\frac{p^4}{2}(2pq)^n$	$\frac{p^4}{1-2pq}$	$\frac{pq \cdot p^4}{(1-2pq)^2}$	—
ZY et ZE_nY	p^2q^2	$p^2q^2(2pq)^n$	$\frac{p^2q^2}{1-2pq}$	$\frac{2pq \cdot p^2q^2}{(1-2pq)^2}$	$\frac{p^2q^2}{3(1-2pq)}$
YY et YE_nY	$\frac{q^4}{2}+q^3$	$\frac{q^4}{2}(2pq)^n+q^3p^n$	—	$\frac{pq \cdot q^4}{(1-2pq)^2}+\frac{pq^3}{(1-p)^2}$	$\frac{q^4}{3(1-2pq)}+\frac{2q^3}{3(1-p)}$
Vérification des bilans			$\sum Z=p^2$	$\sum E=2pq$	$\sum Y=q^2$

On décrit donc le système par le dénombrement de la totalité de ses éléments, c'est-à-dire les chaînes « libres » ZE_nZ, les chaînes « latérales » ZE_nY et les chaînes « internes » YE_nY, en fonction de $p=x-1/2$ et de $q=3/2-x$, x étant le taux de neutralisation de la silice, dans le domaine compris entre $x=1/2$ et $x=3/2$.

Les longueurs moyennes de chaînes peuvent être calculées facilement à partir des données du tableau II et sont toutes égales à $1/(1-2pq)$, à l'exception des chaînes YE_nY de catégorie C pour lesquelles la longueur moyenne est $1/q$.

(*) Remise le 8 octobre 1979; acceptée, après révision, le 5 novembre 1979.

[1] G. W. TOOP et C. S. SAMIS, *Trans. A.I.M.E.*, 224, (5), 1962, p. 878-887.
[2] R. DRON, *Comptes rendus*, 289, série C, 1979, p. 397.
[3] C. R. MASSON, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 51, (3), 1968, p. 135-143.

Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Service de Chimie, 58, *boulevard Lefèbvre*, 75732 *Paris Cedex* 15.

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du trifluorure d'arsenic AsF_3 à* 193 K. Note (*) de **Renée Enjalbert** et **Jean Galy**, présentée par Fernand Gallais.

AsF_3 cristallise dans le système orthorhombique; le groupe spatial est P n 2_1 a; la maille, de dimensions $a = 7{,}018$ (5) Å, $b = 7{,}315$ (6) Å, $c = 5{,}205$ (6) Å, comporte quatre motifs AsF_3. La structure cristalline est de type moléculaire; la molécule présente des longueurs et des angles de liaisons (valeurs moyennes 1,703 Å et 93,9°) proches de ceux déterminés par micro-ondes sur la molécule isolée (As-F = 1,706 Å et F-As-F = 96,2°). L'arsenic porteur du doublet électronique est au sein d'un polyèdre de coordination trigonal tricapé (CN = 9) analogue à celui rencontré dans $AsCl_3$ et $AsBr_3$; l'empilement tridimensionnel de ces polyèdres est original.

AsF_3 crystallizes in the orthorhombic system, space group P n 2_1 a, parameters $a = 7.018$ (5) Å, $b = 7.315$ (6) Å, $c = 5.205$ (6) Å and Z = 4. The structure is of molecular type, it exhibits bond lengths and bond angles for AsF_3 units closely related with the ones found by micro wave analysis in the vapour state. Arsenic atoms with their lone pairs are inserted in tricapped trigonal prims of fluorine atoms whose packing is rather different to the one shown by $AsCl_3$ and $AsBr_3$.

L'étude de l'ensemble des trihalogénures des éléments de la colonne VA fait l'objet d'une investigation approfondie dans le but d'apprécier, en fonction de la nature de l'halogène (X) et de l'élément (M*) porteur de la paire électronique non liée (E), l'activité stéréochimique de cette dernière ([1], [2], [3]). Dans la série des trihalogénures $M^* X_3E$ il apparaît une discontinuité dans les structures cristallines lorsque M* = As; ainsi PCl_3, PBr_3, $SbBr_3$ β cristallisent dans le système orthorhombique P n m a alors que $AsCl_3$ [1] et $AsBr_3$ [4] appartiennent au groupe spatial P 2_1 2_1 2_1. D'autre part, dans la classe des triiodures, AsI_3, malgré un empilement hexagonal compact des atomes d'iode comme dans PI_3 [5], présente une autre disposition des atomes d'arsenic, d'où une structure cristalline absolument différente.

La connaissance de la structure du trifluorure d'arsenic s'imposait donc, AsF_3 ne paraissant pas devoir être isostructural avec SbF_3, comme l'avançaient Dewan et Edwards [6] dans une étude sur l'oxyfluorure isoélectronique $SeOF_2$.

Partie expérimentale. — AsF_3, liquide [point de fusion 264,5 K (−8,5°C)], est introduit dans un capillaire; la germination et la croissance d'un monocristal sont réalisées *in situ* sur diffractomère automatique « CAD4-Nonius » à l'aide d'un dispositif spécialement adapté [7].

Résultats. — Les données cristallographiques de AsF_3 sont groupées dans le tableau I. La détermination de la structure conduite selon les méthodes classiques (fonction de Patterson, synthèse de Fourier, et affinement par moindres carrés) permet de retenir le groupe spatial non centrosymétrique P n 2_1 a, le facteur de fiabilité ultime étant R = 0,055 pour 355 réflexions h k l observées.

Tableau I

Système cristallin : orthorhombique.
Extinctions systématiques :

$$O k l : k + l = 2n + 1, \qquad h k O : h = 2n + 1$$

Groupes spatiaux : P n m a ou P n 2_1 a
Paramètres de maille :

$$a = 7{,}018\,(5)\text{ Å}, \qquad b = 7{,}315\,(6)\text{ Å}, \qquad c = 5{,}205\,(6)\text{ Å} \quad \text{à 193 K.}$$

Masse spécifique (RX) : 3,28 g/cm³
Nombre de molécules par maille : 4

DESCRIPTION ET DISCUSSION DE LA STRUCTURE. – La projection de la structure sur le plan (001), donnée à la figure 1, fait ressortir la disposition des molécules AsF_3 dans le réseau cristallin. Les longueurs et angles de liaison de la molécule sont tout à fait comparables dans le solide et à l'état gazeux (tableau II). La molécule AsF_3, de type pyramide trigonale, doit

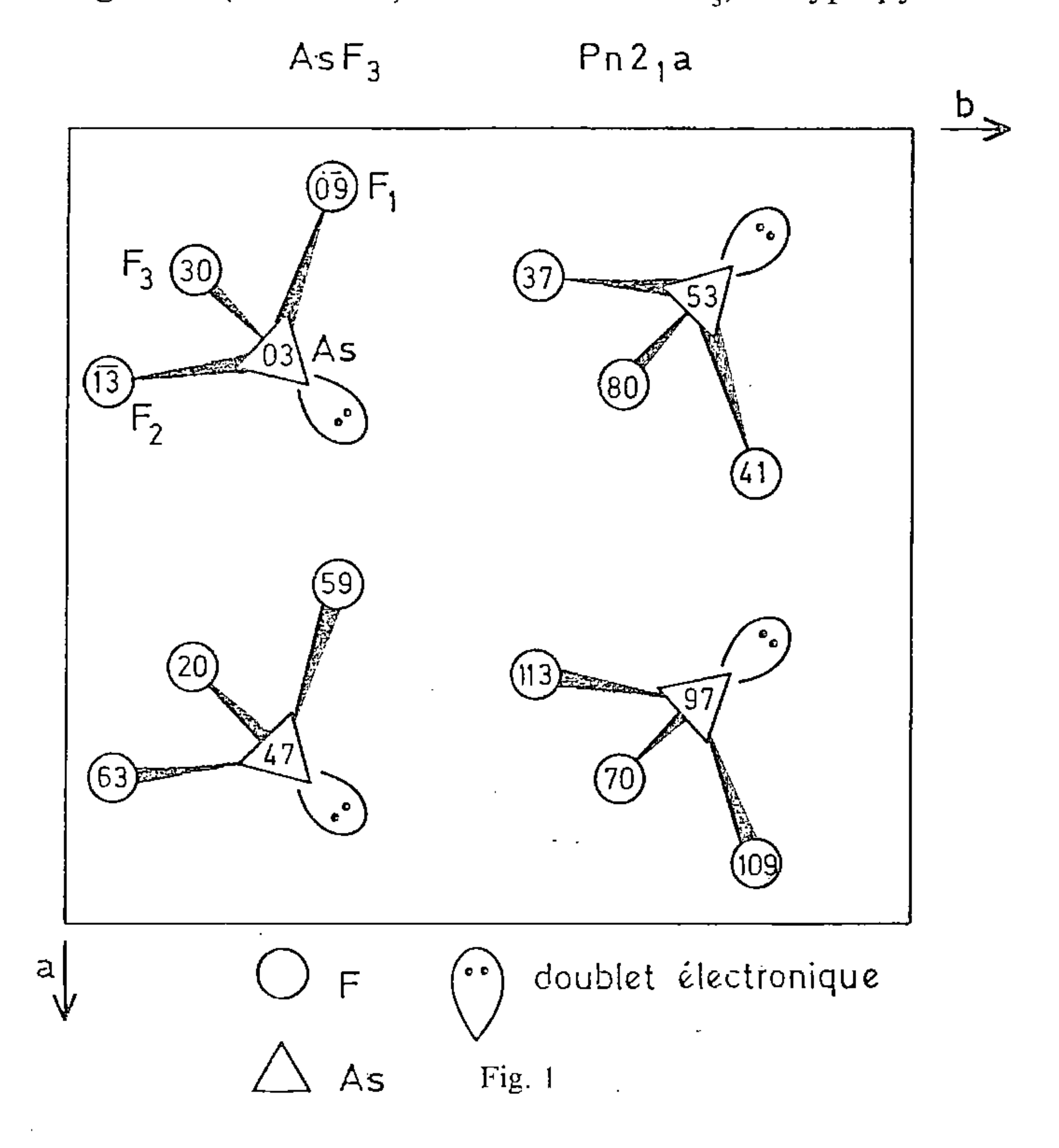


Fig. 1

TABLEAU II

Comparaison des données structurales (rayons X) des molécules AsX_3 (X = F, Cl, Br) à l'état cristallin

	AsF_3	$AsCl_3$	$AsBr_3$
Distances As-X (Å) :			
$As\text{-}XA_1$	1,700 (11)	2,169 (2)	2,354 (15)
$As\text{-}XA_2$	1,721 (10)	2,162 (2)	2,354 (15)
$As\text{-}XA_3$	2,886 (12)	2,171 (2)	2,384 (15)
$As\text{-}XB_1$	2,990 (10)	3,773 (3)	3,738
$As\text{-}XB_2$	3,052 (11)	3,692 (3)	3,717
$As\text{-}XB_3$	3,627 (13)	3,727 (3)	3,863
$As\text{-}XC_1$	1,699 (12)	3,703 (2)	3,947
$As\text{-}XC_2$	3,184 (12)	3,865 (2)	4,170
$As\text{-}XC_3$	3,599 (12)	3,968 (2)	4,210
Angles X-As-X (°) :			
$XA_1\text{-}As\text{-}XA_2$	92,9 (5)	97,5 (1)	97,3 (5)
$XA_1\text{-}As\text{-}XA_3$	–	97,3 (1)	98,2 (5)
$XA_2\text{-}As\text{-}XA_3$	–	98,3 (1)	97,5 (5)
$XA_1\text{-}As\text{-}XC_1$	95,5 (6)	–	–
$XA_2\text{-}As\text{-}XC_1$	93,3 (6)	–	–

Dans le cas de AsF_3, $XA_1 = F_1$, $XC_1 = F_2$, $XA_2 = F_3$; les données de $AsBr_3$ sont calculées d'après celles de J. Trotter [4].

etre considérée avec son doublet électronique E; celui-ci complète l'entité en se plaçant à l'apex d'un tétraèdre AsF_3E suivant les concepts de Gillespie et Nyholm [8]. AsF_3 présente une structure cristalline originale, différente de toutes celles des trihalogénures, en particulier de SbF_3 [9] (type anticémentite Fe_3C), mais aussi de $SeOF_2$ [8]. Il est à noter que l'arsenic et le doublet électronique E se trouvent à l'intérieur d'un prisme trigonal tricapé au sommet duquel se placent les atomes de fluor (*fig.* 2). Un tel polyèdre se retrouve dans $AsCl_3$ [1] et $AsBr_3$ [4] (*fig.* 2), l'empilement de ces polyèdres conduisant à une structure cristalline différente. La figure 2 illustre la modification considérable de la position de l'arsenic et de son doublet qu'entraîne la diminution de volume du polyèdre lorsqu'on passe du brome au fluor, le chlore semblant jouer un rôle de charnière dans cette évolution (la distance As-XC_1 est en effet plus courte que les distances As-XC_2 et As-XC_3 (tableau II)). Le centre

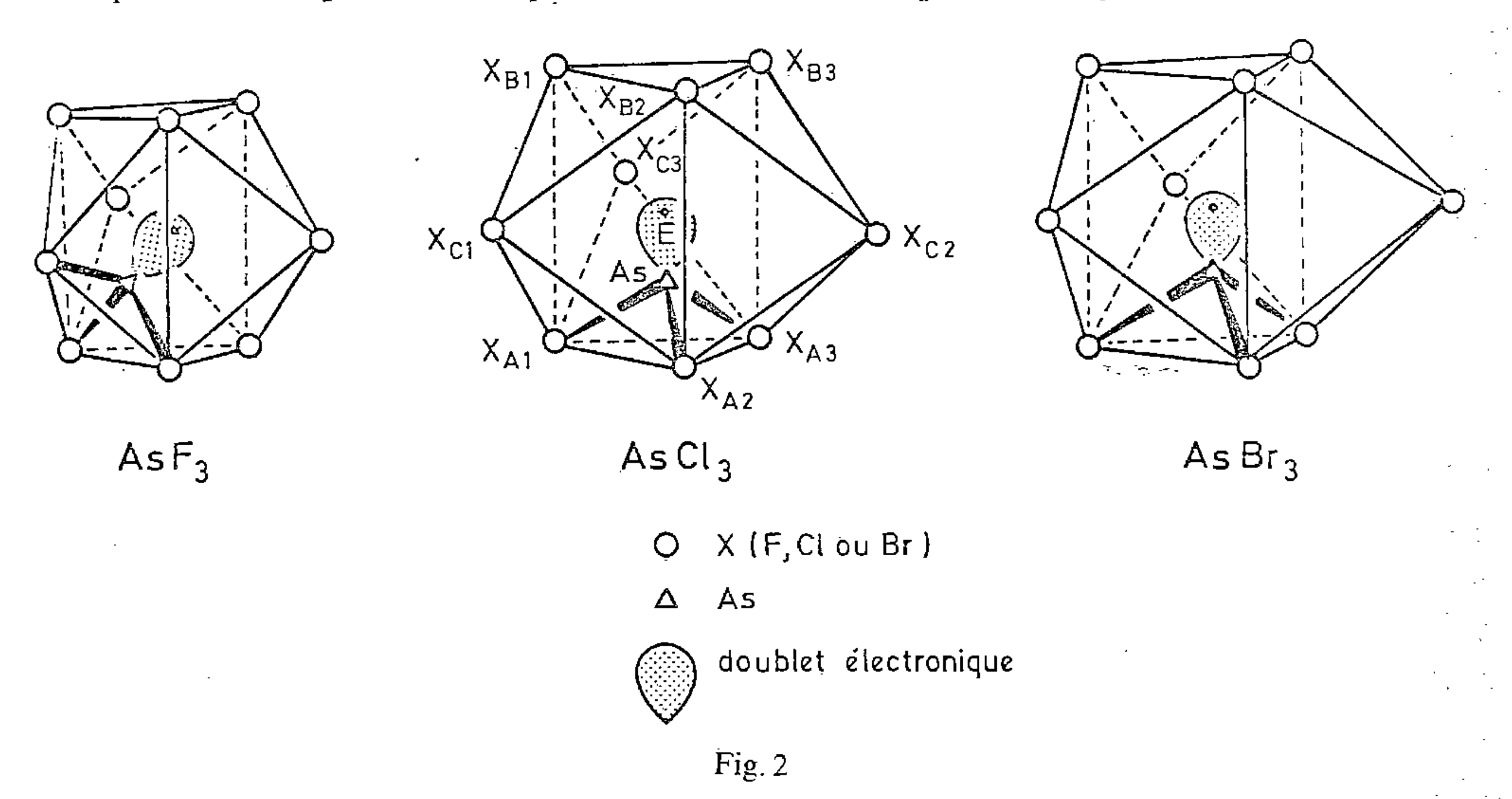


Fig. 2

de la sphère d'influence du doublet électronique, qui coïncide pratiquement avec le centre de la sphère circonscrite au prisme trigonal tricapé, a été déterminé selon les principes proposés par Galy, Meunier, Andersson et Åstrom [10].

(*) Remise le 10 décembre 1979.

[1] R. Enjalbert et J. Galy, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 259.
[2] R. Enjalbert et J. Galy, *Acta. Cryst.*, B35, 1979, p. 546.
[3] R. Enjalbert et J. Galy, *Acta. Cryst.* (sous presse).
[4] J. Trotter, *Zeitsch. Krist.*, 122, 1965, ö. 230.
[5] E. T. Lance, J. M. Haschke et D. R. Peacor, *Inorg. Chem.*, 15, 1976, p. 780.
[6] J. C. Dewan et A. J. Edwards, *J. Chem. Soc. Dalton*, 27, 1976, p. 2433.
[7] G. Fauvet, *Thèse 3e cycle*, Université de Clermont-Ferrand, n° 524, 1977.
[8] R. J. Gillespie et R. Nyholm, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 11, 1957, p. 339.
[9] A. J. Edwards, *J. Chem. Soc.*, A., 1970, p. 2751.
[10] J. Galy, G. Meunier, S. Andersson et A. Åstrom, *J. Solid State Chem.*, 13, 1975, p. 142.

Laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S., 205, route de Narbonne, 31400 Toulouse.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition radicalaire de cyclanones à des acétates d'énols.* Note (*) de **Robert Lalande, Michel Cazaux** et **Bernard de Jeso,** présentée par M. Henri Normant.

La fixation radicalaire des cyclanones sur les acétates de vinyle, d'isopropényle et de cyclène-1 yle-1 conduit aux seuls produits d'addition Kharasch, sans que l'attaque allylique des esters d'énols, en particulier cycliques, vienne perturber le cours de la réaction.

Free radical addition of cyclanones to vinyl, isopropenyl, and (1-cyclen-1 yl) acetates, only yields Kharasch adducts, without any allylic hydrogens reaction, especially in the case of cyclenic structures.

Dans des travaux précédents [1], il a été montré que l'attaque radicalaire des cyclanones s'effectue uniquement en α du carbonyle. Ce caractère univoque, favorable à une application synthétique, nous a incités à étudier la fixation des cyclanones sur des esters d'énols, afin de pouvoir accéder facilement à des produits d'addition bifonctionnels, précurseurs potentiels de composés polycycliques d'accès difficile par ailleurs [2].

ADDITION RADICALAIRE DES CYCLANONES AUX ACÉTATES DE VINYLE ET D'ISOPROPÉNYLE. — La réaction est conduite dans les conditions habituelles [1], le peroxyde de di-*t*-butyle étant choisi comme amorceur (le peroxyde de benzoyle conduit aux mêmes produits, mais les rendements sont toujours inférieurs).

Les rendements exprimés par rapport à l'ester d'énol mis en jeu sont indiqués dans le tableau I.

TABLEAU I

n R	0	1	2
H	I *a* 25 %	I *b* 20 %	I *c* 15 %
CH_3	I *d* 35 %	I *e* 30 %	I *f* 12 %

La pureté des produits (homogènes en chromatographie en phase vapeur sur au moins deux colonnes) est confirmée par leurs spectres de résonance magnétique nucléaire, tout à fait en accord avec la formule I.

On n'observe en particulier aucun des signaux du produit d'addition anti-Kharasch, II, qui accompagne systématiquement (3 à 7 %) les produits d'addition Kharasch des alcènes vinyliques [3]. Dans ce cas, on attendrait, vers $1,1.10^{-6}$, soit un doublet dû au groupe méthyle (I *a*, I *b*, I *c*) soit un singulet dû aux groupes méthyle (I *d*, I *e*, I *f*).

$(CH_2)_n$ + CH_3-CO-C(R)=CH_2 → CH_2-CH(R)-O-CO-CH_3 (I) ; ↛ C(CH_3)(R)-O-CO-CH_3 (II)

n=0,1,2   R= H, CH_3

I

II

Les produits d'addition Kharasch I *a*, I *b* et I *e* avaient déjà été préparés par des méthodes en plusieurs étapes ([4], [5], [6]), avec des rendements globaux inférieurs à ceux obtenus ici. Les constantes physiques sont en accord avec celles déjà publiées.

Les produits d'addition I *c*, I *d*, I *f*, n'avaient pas été décrits à notre connaissance [7].

Acétate d'(oxo-2′ cyclopentyl)-2 éthyle, I *a*, $C_9H_{14}O_3$. $É_{0,5}$ 81°C; n_D^{20} 1,4751.

Acétate d'(oxo-2′ cyclohexyl)-2 éthyle, I *b*, $C_{10}H_{16}O_3$. $É_{0,5}$ 90°C; n_D^{20} 1,4680.

Acétate d'(oxo-2′ cycloheptyl)-2 éthyle, I *c*, $C_{11}H_{18}O_3$. $É_{0,5}$ 95°C; n_D^{20} 1,4720.

Acétate de méthyl-1 (oxo-2′ cyclopentyl)-2 éthyle, I *d*, $C_{10}H_{16}O_3$. $É_{0,6}$ 90°C; n_D^{20} 1,4615.

Acétate de méthyl-1 (oxo-2′ cyclohexyl)-2 éthyle, I *e*, $C_{11}H_{18}O_3$. $É_{0,5}$ 100°C, n_D^{20} 1,4621.

Acétate de méthyl-1 (oxo-2′ cycloheptyl)-2 éthyle, I *f*, $C_{12}H_{20}O_3$. $É_{0,3}$ 95°C; n_D^{20} 1,4631.

Addition radicalaire des cyclanones aux esters d'énol des cyclanones. — Les esters de cyclène-1 yle constituent *a priori* des substrats assez peu favorables pour réaliser une addition radicalaire : on sait en effet que les liaisons carbone-hydrogène en position allylique des cyclènes sont très labiles sous amorçage radicalaire [8]. Malgré cela, on obtient les produits d'addition III avec des rendements (par rapport à l'ester d'énol mis en jeu) qui, sauf dans un cas, sont de l'ordre ou dépassent 20 %, comme le montre le tableau II.

Tableau II

n............ *m*	0	1	2
0.................	III *a* 40 %	III *b* 20 %	III *c* 31 %
1.................	III *d* 19 %	III *e* 19 %	III *f* 19 %
2.................	III *g* 20 %	III *h* 20 %	III *i* 20 %

Pour ces produits d'addition, dont aucun n'avait encore été décrit, les spectres de résonance magnétique nucléaire sont en complet accord avec la structure proposée. L'absence des produits anti-Kharasch, IV, ne peut être montrée nettement par spectroscopie; en revanche, elle est confirmée par l'étude des cétols issus de la saponification des produits d'addition bruts [2].

O
(CH2)n
+
O-C-CH3
(CH2)m
n = 0, 1, 2
m = 0, 1
III
IV

On constate que l'acétate de cyclopentène-1 yle-1 conduit, dans tous les cas, aux meilleurs rendements, ce qui s'explique en raison de facteurs géométriques : Kharasch [8], puis Huyser [9], ont en effet déjà justifié la réactivité élevée des systèmes cyclopenténiques par rapport à leurs homologues cyclohexéniques en considérant les variations de tensions et d'interactions stériques lors de l'étape d'addition.

De plus, il faut noter que l'aptitude remarquable des acétates de cyclopentényle et de cyclohexényle à subir les additions radicalaires plutôt que l'attaque allylique n'avait jamais été mise en évidence. Une étude en cours a déjà permis de confirmer que cette réactivité élevée s'observait également avec d'autres addendums [10].

Acétate d'(oxo-2' cyclopentyl)-2 cyclopentyle, III *a*, $C_{12}H_{18}O_3$. $É_{0,1}$ 90°C; n_D^{20} 1,4780.
Acétate d'(oxo-2' cyclohexyl)-2 cyclopentyle, III *b*, $C_{13}H_{20}O_3$. $É_{0,1}$ 100°C; n_D^{20} 1,4820.
Acétate d'(oxo-2' cycloheptyl)-2 cyclopentyle, III *c*, $C_{14}H_{20}O_3$. $É_{0,1}$ 105°C; n_D^{20} 1,4825.
Acétate d'(oxo-2' cyclopentyl)-2 cyclohexyle, III *d*, $C_{13}H_{20}O_3$. $É_{0,1}$ 95°C; n_D^{20} 1,4836.
Acétate d'(oxo-2' cyclohexyl)-2 cyclohexyle, III *e*, $C_{14}H_{22}O_3$. $É_{0,05}$ 95°C; n_D^{20} 1,4861.
Acétate d'(oxo-2' cycloheptyl)-2 cyclohexyle, III *f*, $C_{15}H_{24}O_3$. $É_{0,05}$ 105°C; n_D^{20} 1,4825.
Acétate d'(oxo-2' cyclopentyl)-2 cycloheptyle, III *g*, $C_{14}H_{22}O_3$. $É_{0,1}$ 95°C; n_D^{20} 1,4861.
Acétate d'(oxo-2' cyclohexyl)-2 cycloheptyle, III *h*, $C_{15}H_{24}O_3$. $É_{0,1}$ 100°C; n_D^{20} 1,4825.
Acétate d'(oxo-2' cycloheptyl)-2 cycloheptyle, III *i*, $C_{16}H_{26}O_3$. $É_{0,1}$ 105°C; n_D^{20} 1,4841.

(*) Remise le 12 novembre 1979.

[1] M. CAZAUX et R. LALANDE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 33.
[2] M. CAZAUX et B. DE JESO, *Comptes rendus*, 289, série C, 1979 (à paraître).
[3] G. I. NIKISHIN, M. G. VINOGRADOV et R. V. KERESELIDZE, *Zh. Org. Khim. S.S.S.R.*, 2, 1966, p. 1918.
[4] H. BOOTH, F. E. KING, K. G. MASON, J. PARRICK et R. L. WHITEHEAD, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 1050.
[5] A. SEGRE, R. VITTERBO et G. PARISI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3503.
[6] D. P. BRUST et D. S. TARBEL, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 1251.
[7] Les résultats de la microanalyse élémentaire, étant en accord avec les valeurs calculées à moins de 0,3 % près, ne sont pas précisés.
[8] M. S. KHARASCH, E. SIMON et W. NUDENBERG, *J. Org. Chem.*, 18, 1953, p. 328.
[9] E. S. HUYSER, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 3261.
[10] I. TABBAA, *Thèse de Spécialité*, Bordeaux, 1976.

Laboratoire de Chimie appliquée,
École nationale supérieure de Chimie de Bordeaux,
351, *cours de la Libération*, 33405 *Talence.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparations d'aziridinodiazadiphosphétidines.* Note (*)

de **Jacques Bellan, Jean-François Brazier, Nadia Zenati** et **Michel Sanchez**, présentée par Fernand Gallais.

L'action de l'azoture de phényle sur quatre aziridino-2 dioxaphospholanes-1.3.2 (**1** à **4**) conduit aux dérivés du phosphore pentacoordonné présentant un cycle diazadiphosphétidine (**5** à **8**). La structure de ces derniers composés est bien établie par RMN de ^{1}H et ^{31}P et spectroscopies de masse et infrarouge.

*Phenylazide reacts on four aziridino-2 dioxaphospholanes 1,3,2 (**1** to **4**) to give pentacoordinated phosphorus compounds involving a four membered cycle (**5** to **8**). The structure of these compounds has been well established by ^{1}H and ^{31}P NMR, mass spectroscopy and infrared spectroscopy.*

Après la mise en évidence des propriétés antitumorales des dérivés de l'aziridine, des recherches se sont orientées vers son association à une entité organophosphorée afin de favoriser son métabolisme par l'organisme vivant. C'est ainsi que quelques aziridinophosphanes et un grand nombre de phosphoramides ont été synthétisés [1]. A notre connaissance, seuls ces derniers dérivés ont donné lieu à des essais cliniques [2]. Le regain d'intérêt manifesté pour ce type de composés [3] nous a incités à entreprendre la synthèse de quatre aziridodiazadiphosphétidines afin d'en explorer ultérieurement les propriétés antitumorales.

DÉRIVÉS DU PHOSPHORE TRICOORDONNÉ : **1**, **2**, **3** et **4** (*cf.* tableau). — Nous les avons synthétisés par la réaction classique de substitution [4] d'un chloro-2 benzodioxaphospholane-1.3.2 (**1**, **2**, **3**) ou d'un chloro-2 dioxaphospholane-1.3.2 (**4**), par l'aziridine convenable, utilisée dès sa préparation selon la méthode de Reeves et coll. [5].

X(O)(O)P-Cl + HN(aziridine) —NEt_3→ X(O)(O)P-N(aziridine) + $HNEt_3^+ Cl^-$

La réaction s'effectue à −70°C, dans l'éther anhydre, en présence d'un excès de triéthylamine. Cette méthode de synthèse conduit toujours, en plus du produit attendu ($\delta^{31}P$ + 150) [6], à une quantité non négligeable (de 20 à 40 %) d'un second dérivé non identifié du phosphore trivalent ($\delta^{31}P$ + 130). La présence dans le milieu d'ions aziridinium très réactifs, pourrait être à l'origine de la formation de cette deuxième entité phosphorée : on constate, en effet, que ses proportions augmentent si l'on remplace la triéthylamine par l'aziridine, mais qu'on n'en trouve plus trace lorsqu'un reste diméthylamino est utilisé à la place du chlore comme groupe partant dans la réaction précédente. Dans ce cas, seul le dérivé désiré se forme, mais la faiblesse des rendements (15 à 20 %) nous a fait abandonner cette préparation au profit de la première.

DÉRIVÉS DU PHOSPHORE PENTACOORDONNÉ : **5**, **6**, **7**, **8** et **9** (*cf.* tableau). — Les aziridinodioxaphospholanes (**1**, **2**, **3**, et **4**) réagissent sur l'azoture de phényle selon la réaction de Staudinger [7] :

X(O)(O)P-N(aziridine) + $N_3\Phi$ ⟶ X(O)(O)P(=NΦ)-N(aziridine) + N_2

TABLEAU

Principales constantes physico-chimiques.

	X	R_1	R_2	$\delta^{31}P$		$\delta^{31}P$	Infrarouge (KBr) ν P-N ([a]) (cm^{-1})	RMN ^1H (C_6D_6) P–N–C–H ([b]) Intensité et multiplicité	δ	F (°C)	Analyses élémentaires	C	H	N	P
1.....		H	H	151	5.....	−52,4	800, 840.	4 H, *t*	2,35	235	Cal.	61,76	4,81	10,29	11,37
											Tr.	61,81	4,93	10,38	11,21
2.....		H	CH_3	151,4	6.....	−51,7	810, 865.	1 H, *m*	1,57	187	Cal.	62,94	5,24	9,79	10,84
								2 H, *m*	2,69		Tr.	62,46	5,34	9,27	10,80
3.....		CH_3	CH_3	152,4	7.....	−54,6	805, 860.	2 H, *t*	1,97	245	Cal.	63,99	5,70	9,32	10,31
											Tr.	63,98	5,68	9,33	10,32
4.....		H	H	155,2	8.....	−53	805, 840.	4 H, *t*	3,42	182	Cal.	53,57	5,84	12,49	13,81
											Tr.	53,43	5,83	12,32	13,76
		$-N(CH_3)_2$			9 ([c])...	−54,4	805, 835.	6 H, t	2,74	192	Cal.	61,31	5,51	10,21	11,29
											Tr.	61,36	5,37	10,19	11,27

([a]) réf. [9] ([b]) protons aziridino ou diméthylamino; *t* = triplet correspondant au spectre de type $A_nXX'A'_n$, réf. [9]; δ de la bande centrale; ([c]) le phosphorane **9** figure dans le tableau à titre de référence; dans ce composé, le substituant −N◁ de **5** est remplacé par $-N(CH_3)_2$.

L'azoture de phényle, dissous dans le toluène (conc. 1 mole/l) est ajouté lentement, à la température ambiante, à une solution de dioxaphospholane (conc. 0,5 mole/l), dans le même solvant. Le dégagement d'azote qui se produit dans le milieu réactionnel permet de suivre l'avancement de la réaction, dont l'achèvement nécessite un chauffage au reflux du toluène. On récupère alors un solide blanc qui, après lavage à l'éther et séchage, est recristallisé dans le chlorure de méthylène.

Il est d'autre part connu [8] que les composés renfermant une liaison P = N, polarisée en $P^{\delta+}$-$N^{\delta-}$, peuvent se dimériser au niveau de cette liaison, cette dimérisation étant fonction de la nature des substituants portés par les atomes d'azote et de phosphore. Le schéma ci-après représente cette dimérisation appliquée à nos composés :

2 [X(O)(O)P(=NΦ)N(aziridinyl)] ⟶ [dimère diazadiphosphétidine, N–Φ]

Le déplacement chimique de l'espèce isolée ci-dessus (δ^{31} P $\simeq -53$) permet d'affirmer que l'atome de phosphore est pentacoordonné. C'est donc bien le dimère, comportant l'hétérocycle à quatre chaînons diazadiphosphétidine, qui, dans ce cas, s'est formé. Le spectre de masse (ionisation par désorption de champ) du composé 7 ($M/e = 600$) confirme, entre autres déterminations structurales, ce résultat. En RMN protonique en particulier, les protons NCH des restes aziridino plus ou moins substitués ou diméthylamino donnent, entre 2 et $2,7.10^{-6}$, un spectre de type $A_nXX'A'_n$ lié à la présence du cycle diazadiphosphétidine [10].

Comme la plupart des dérivés homologues déjà connus dans cette série [10], les composés que nous avons préparés se caractérisent par une valeur élevée de leur point de fusion, leur faible solubilité dans les solvants usuels et l'absence de réactivité, en particulier vis-à-vis des alcools.

Au cours de la synthèse des composés **5**, **6**, **7**, **8**, **9**, il ne nous a pas été possible de caractériser l'entité phosphorée tétracoordonnée. Par contre, en changeant la nature de l'azoture, nous avons obtenu deux exemples d'iminophosphorane monomère. Ainsi :

(*a*) l'azoture de tosyle réagit sur **2** pour conduire à **10** (δ^{31} P $= + 30,1$);

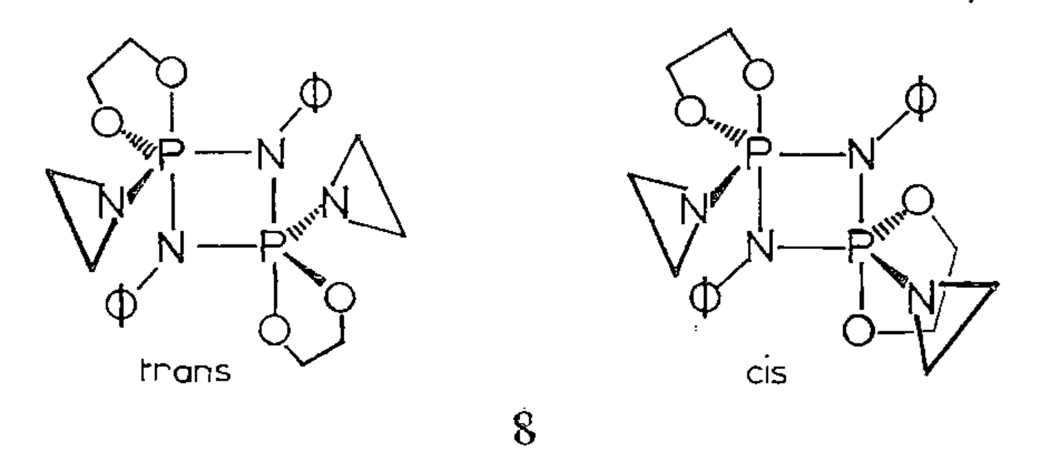
[benzodioxaphosphole P(aziridinyl)=N-SO₂-C₆H₄-CH₃]

10

(*b*) l'action de l'azoture $(C_6H_5O)_2P(=O)-N_3$ sur le diméthylamino benzodioxaphospholane permet l'isolement d'un édifice moléculaire **11**, comportant deux atomes de phosphore tétracoordonné : δ^{31} $P_\alpha = + 20$, δ^{31} $P_\beta = - 14$ $^2J_{P_\alpha P_\beta} = 48,6$ Hz.

11

Du point de vue stéréochimique, compte tenu des résultats acquis par diffraction de rayons X sur un dérivé très voisin des nôtres [11], nous proposons pour nos composés les deux géométries suivantes, illustrées dans le cas de **8** :



8

Les spectres de résonance magnétique protonique de **5**, **6**, **7** et **9** indiquent la présence d'un seul diastéréoisomère, qui, pour des raisons d'encombrement stérique, aurait la configuration *trans*. En revanche, le composé **8** est formé des deux diastéréoisomères, la répartition 90/10 observée par RMN serait en faveur de l'isomère *trans*.

Signalons enfin que les difficultés rencontrées pour isoler **5** à **9** totalement exempts de solvant pourraient traduire des propriétés clathratantes de la part de ces dérivés [12].

(*) Remise le 5 novembre 1979, acceptée le 12 novembre 1979;

[1] O. C. Dermer et G. E. Hans, *Ethylenimine and other Aziridines*, Academic Press, New-York and London, 1969, p. 172.

[2] J. Cheymol, P. Chabrier, G. Deysson et A. Carayon-Gentil, *Biol. Med. Paris*, 56, 1967, p. 519.

[3] J. F. Labarre, J. P. Faucher, G. Levy, F. Sournies, S. Cros et G. François, *European J. Cancer*, 15, (5), 1979, p. 637.

[4] N. P. Grechkin et L. N. Grishina, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 146, 1962, p. 1333. C.A. 58 9004 f.

[5] W. A. Reeves, G. L. Drake, Jr. et C. L. Hoffpauir, *J. Amer.Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3522.

[6] Les δ^{31} P sont comptés positivement à champ faible, par rapport à H_3PO_4 à 85 %.

[7] H. Staudinger et J. Mayer, *Helv. Chim. Acta*, 2, 1919, p. 635.

[8] A. F. Grapov, N. N. Mel'Nikov et L. V. Razvodovskaya, *Russ. Chem. Rev.*, 39, 1970, p. 20.

[9] P. Diehl, R. K. Harris et R. G. Jones, *Progress in NMR Spectroscopy*, J. W. Emsley, J. Feeny et L. H. Sutcliffe, éd., Pergamon Press, 3, 1967, p. 1 à 61; R. K. Harris, M. I. M. Wazeer, O. Schmutzler et W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton*, 1977, p. 517.

[10] V. P. Kukhar et V. A. Gilyarov, *Int. Conf. on Phosphorus Chemistry*, 16-22 septembre 1979, Halle.

[11] V. A. Gilyarov, N. A. Tikhonina, V. G. Andrianov, Yu. T. Struchkov et M. I. Kabachnik, *Zh. Obshch. Khim.*, 48, (4), 1978, p. 732. Trad. angl., p. 670.

[12] H. R. Allcock, *Accounts Chemical Research*, 11, 1978, p. 81.

J. B., J.-F. B., N. Z. et M. S. : *Équipe de Recherche du C.N.R.S.* n° 82

J. B. : *Laboratoire de Chimie pharmaceutique, Université Paul-Sabatier,*
118, *route de Narbonne*, 31077 *Toulouse Cedex*.

CHIMIE ORGANIQUE. – *Mesure des constantes de vitesse de bromuration d'anisoles substitués en milieu SO_2 liquide.* Note (*) de **Paul Castellonèse** et **Pierre Villa,** transmise par Max Mousseron.

La vitesse de réaction entre le brome et 11 anisoles substitués a été étudiée dans l'anhydride sulfureux liquide à −23°C à l'aide d'une méthode potentiométrique. Les valeurs des constantes de vitesse globales sont comprises entre 10^{-3} et 6.10^3 l.mole^{-1}.mn^{-1}. Pour la bromuration en para du groupement −OMe, la corrélation homogène du type $\log^p_{g(SO_2)} = f(\Sigma\,\sigma^+)$ montre une additivité satisfaisante des effets de substituants (coefficient de corrélation 0,994) et une constante de réaction $\rho = -9{,}05$ contre $-6{,}28$ dans l'eau.

The rate of the reaction between bromine and eleven substituted anisoles has been studied in liquid sulfur dioxide at −23°C with use of potentiometric measurements. The velocity constants range from 10^{-3} to 6.10^3 l.mole^{-1}.mn^{-1}. For bromination in para position of −OMe group, the homogeneous correlation $\log k^p_{g(SO_2)} = f(\sum\sigma^+)$ reveals a satisfactory additivity of substitute effects ($r=0.994$) and a slope $\rho = -9.05$ compared to -6.28 in water.

Les constantes de vitesse de bromuration d'anisoles substitués sont mesurées dans l'anhydride sulfureux liquide. La réaction est complexe à cause de l'existence des deux entités bromurantes possibles Br_2 et Br_3^-, chacune d'elles pouvant intervenir avec des vitesses différentes sur les positions en ortho et en para du groupement méthoxy. Néanmoins la seule connaissance de la constante de vitesse globale de bromuration que nous désignerons par k^g_g [1] permet d'étudier l'additivité des effets de substituants et de connaître la constante de réaction dans le SO_2 liquide.

L'étude, dans ce milieu, du système Br_2/Br^-, en présence d'un excès d'ions bromure, montre que pour des concentrations en brome comprises entre 6.10^{-4} et 8.10^{-2} M, le graphe $E=f(\log Br_2)$ est une droite dont la pente à −25°C est 28,1 mV/unité de log, et l'ordonnée à l'origine 932 mV. Pour un ensemble de onze valeurs expérimentales, le coefficient de corrélation est 0,960. Cet accord à la loi de Nernst permet de retenir comme technique de mesure la méthode potentiométrique développée par J. R. Atkinson et R. P. Bell [2]. La diminution de la concentration en brome au cours de la réaction est suivie en mesurant la variation de potentiel entre une électrode de platine et l'électrode de référence Ag/AgCl. Le milieu réactionnel est rendu conducteur par un excès de $N^+(CH_3)_4Br^-$ à la concentration 0,2 M. En opérant sur des faibles concentrations en brome, la réaction est du premier ordre par rapport à chacun des réactifs. On a contrôlé pour l'anisole, que la relation

$$-\frac{d\mathrm{Br}_2}{dt} = k^g_g[\mathrm{OMe}][\mathrm{Br}_2],$$

est bien vérifiée dans le SO_2 liquide. Par ailleurs, afin d'éviter des réactions secondaires de dibromation, Il est nécessaire que l'anisole soit en excès par rapport au brome. Dans ces conditions la réaction est du pseudo-premier ordre et le potentiel décroît linéairement avec le temps. La constante de vitesse globale (l.mole^{-1}.mn^{-1}) est donnée par l'expression

$$k^g_g = \mathrm{A}\frac{d\mathrm{E}}{dt}\frac{1}{\mathrm{C}},$$

où $d\mathrm{E}/dt$ est la pente de la variation linéaire de potentiel, et A un terme qui dépend de la température. Toutes les mesures cinétiques sont effectuées à -23 ± 2°C en présence de $N^+(CH_3)_4Br^-$ 0,2 M.

TABLEAU I

Comparaison des valeurs des constantes globales de vitesse obtenues dans l'eau et dans le SO_2 liquide

OCH_3-C₆H₄-R	$k^g_{g(H_2O)}$ (l.mole⁻¹ mn⁻¹) (a)	$k^g_{g(SO_2)}$ (l.mole⁻¹.mn⁻¹) (b)
Me-2	$4,15.10^6$	$5,66.10^3$
H	$8,5.10^5$	$6,7.10^2$
Me-4	$1,37.10^5$	26,8
F-3	2.10^5	16
Cl-3	$6,1.10^4$	2,82
Br-3	$4,2.10^4$	2,16
Br-2	$4,3.10^3$	$27,8.10^{-2}$
Cl-2	3.10^3	25.10^{-2}
F-4	$1,15.10^2$	$5,9.10^{-2}$
Br-4	72	$5,5.10^{-3}$ (c)
Cl-4	59	$4,48.10^{-3}$ (c)

(a) H_2O ; $[NaBr] = 0,1$ mole.l⁻¹ ; $HClO_4$ 10^{-3} mole.l⁻¹ ; T = 25°C

(b) $[\overset{+}{N}(CH_3)_4\ Br^-] = 0,2$ mole.l⁻¹ ; T = −23 ± 2°C

(c) Valeurs extrapolées à partir de la corrélation

$$\log k^g_{g(SO_2)} = f\left[\log k^g_{g(H_2O)}\right]$$

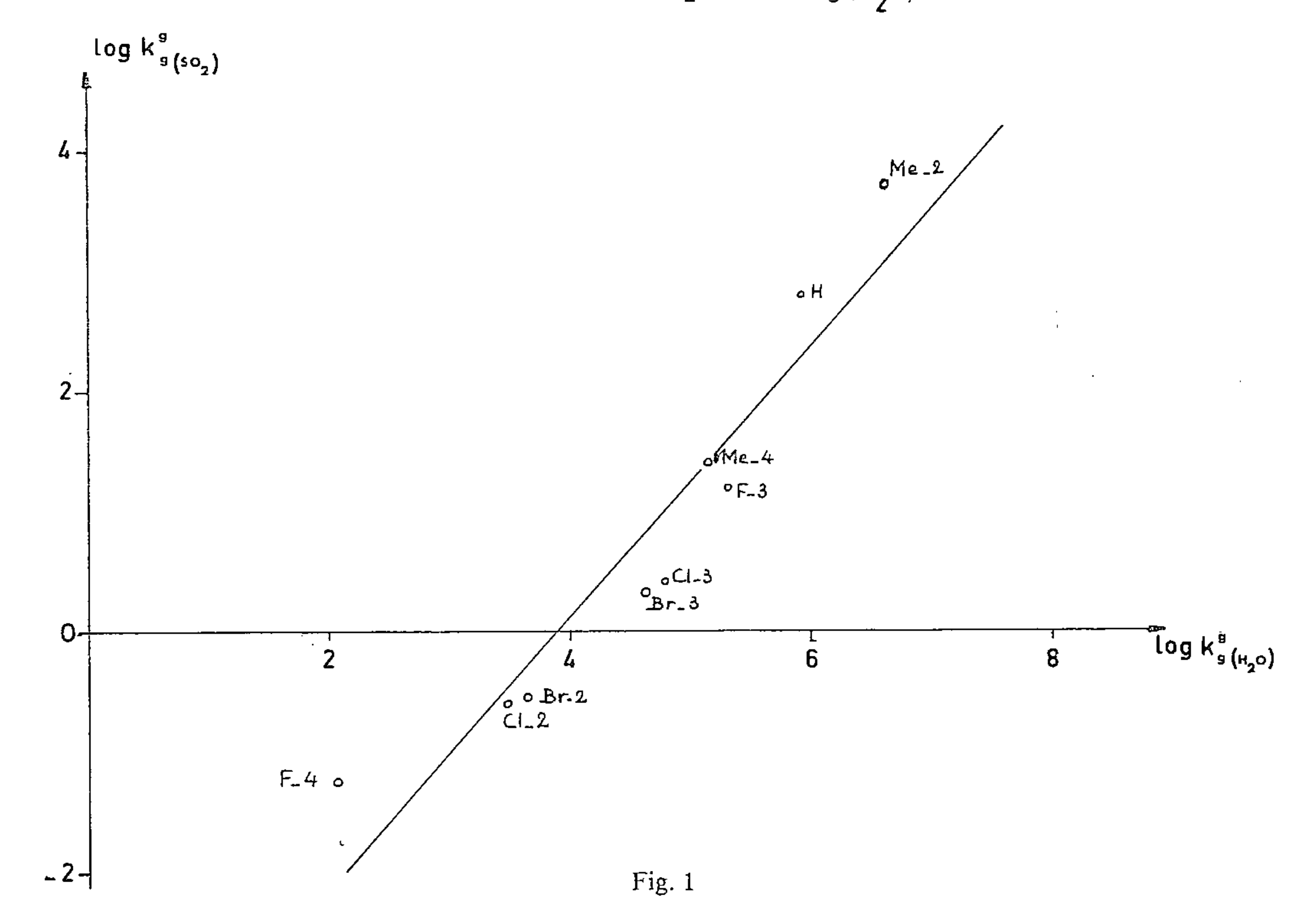


Fig. 1

TABLEAU II

Valeurs des constantes k_g^p $(l.mole^{-1}.mn^{-1})$

OCH_3-C₆H₄-R	k_g^p SO_2	k_g^p H_2O
Me-2	$5,66.10^2$	$4,1.10^6$
H	$6,63.10^2$	$8,2.10^5$
Br-3	1,99	$4,1.10^4$
Cl-2	0,25	3.10^3
Br-2	0,27	$4,3.10^3$

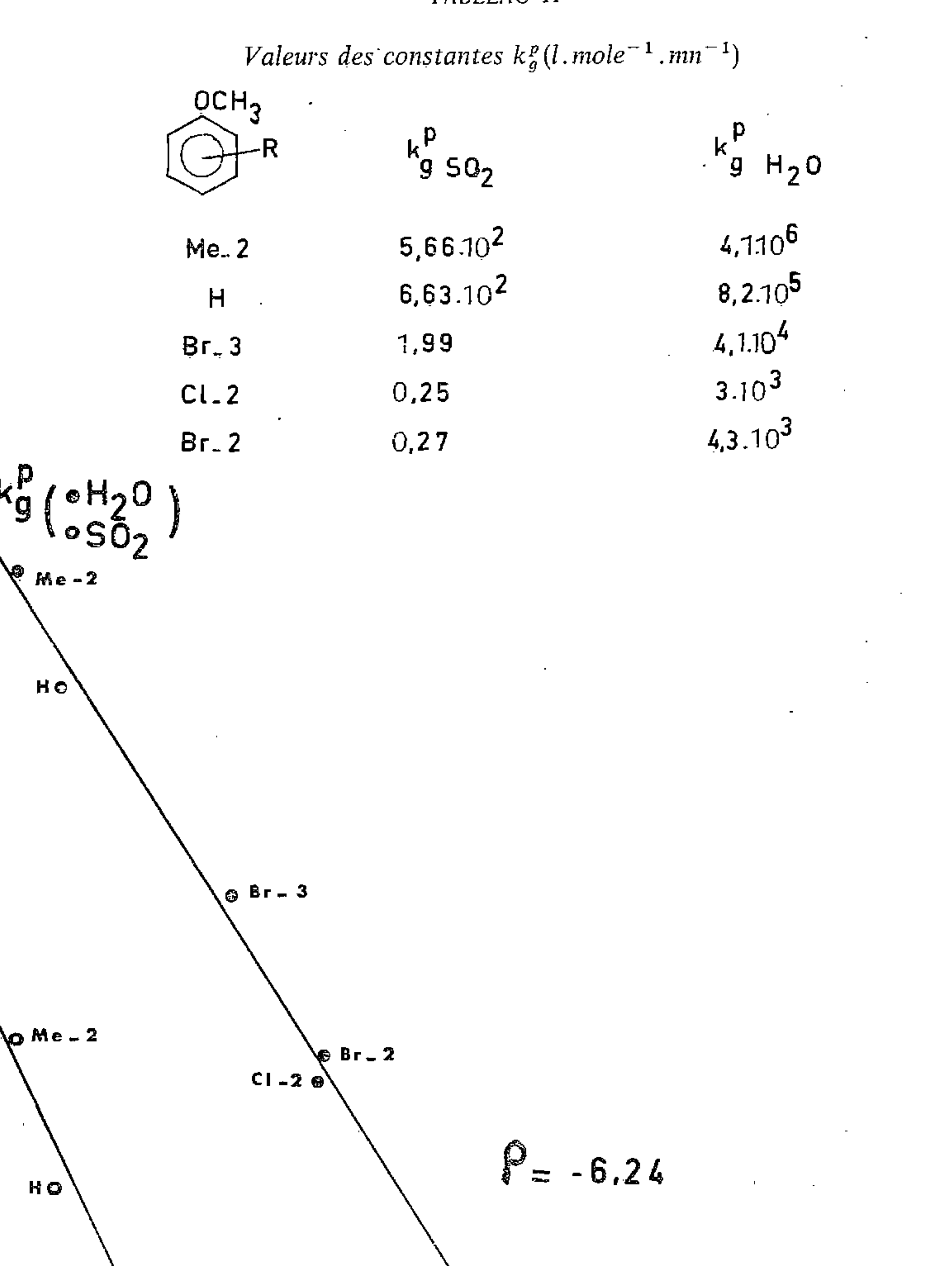


Fig. 2. — Graphe de la corrélation « Structure-Réactivité ».

RÉSULTATS CINÉTIQUES. — La réactivité des anisoles substitués a été déterminée, en milieu aqueux, par Dubois et Aaron ([3] à [6]); par contre aucun résultat n'est connu à ce jour en milieu SO_2 liquide. On a regroupé dans le tableau I les constantes de vitesse globales de l'anisole et de dix de ses dérivés, mesurées dans les deux milieux, qui permettent, en prenant l'eau comme solvant de référence, d'établir la corrélation

$$\log k^g_{g(SO_2)} = 1{,}12 \log^g_{g(H_2O)} - 4{,}34,$$

avec un coefficient de corrélation de 0,947 (*fig.* 1).

La pente de la droite ainsi obtenue ($a = 1{,}12$) montre que, pour la famille de composés considérée, les effets de structure semblent peu dépendants des effets de solvant.

CORRÉLATION STRUCTURE-RÉACTIVITÉ. — Grâce à des résultats plus complets pour cinq des méthoxybenzènes ci-dessus, nous nous sommes attachés à étudier la réactivité en para du groupement méthoxy. Les constantes de vitesse correspondantes k^p_g se calculent à partir des k^g_g et des pour-cent d'isomères (tableau II). Si, comme dans l'eau, on prend d'une part en considération l'additivité des effets de substituants, et qu'on utilise d'autre part les constantes $\sigma^+_{\text{méta}}$, σ^+_{para} de Brown, ainsi que les σ^+_{ortho} évaluées à partir des réactions de substitution électrophile aromatique [7], on obtient la corrélation :

$$\log^p_{g(SO_2)} = -9{,}05 \sum \sigma^+ - 4{,}09,$$

avec $r = 0{,}994$ (*fig.* 2).

Le même traitement, à partir des valeurs obtenues dans l'eau, conduit à l'expression

$$\log^p_{g(H_2O)} = -6{,}24 \sum \sigma^+ + 1{,}24.$$

Ces résultats semblent montrer que la réaction considérée est plus sensible aux effets de substituants dans le SO_2 liquide, qu'elle ne l'est dans l'eau. Les travaux en cours devraient permettre de préciser la nature de l'agent bromurant et les caractéristiques du mécanisme réactionnel.

(*) Remise le 1er octobre 1979, acceptée après révision le 10 décembre 1979.

[1] Le système de notation utilisé dans la présente Note est emprunté à J. J. AARON, *Thèse*, Paris, 1968. L'indice g indique que la constante de vitesse se rapporte à la bromuration par $Br_2 + Br_3^-$; l'exposant g indique que la constante concerne la réactivité de tous les sites du noyau aromatique.

[2] J. R. ATKINSON et R. P. BELL, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 3260.

[3] J. E. DUBOIS et J. J. AARON, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2313.

[4] J. E. DUBOIS et J. J. AARON, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1356.

[5] J. J. AARON et J. E. DUBOIS, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1117.

[6] J. E. DUBOIS et J. J. AARON, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1122.

[7] C. W. MACGARY, Y. OKAMOTO et H. C. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3037.

Laboratoire d'Électrochimie organique,
Laboratoire de Chimie organique et de cinétique,
U.E.R. de Sciences exactes et naturelles,
Université de Picardie, 33, *rue Saint-Leu*, 80039 *Amiens Cedex.*

FIN DU TOME DEUX-CENT-QUATRE-VINGT-NEUVIÈME